

## 誘電体絶縁薄膜の製造方法及び誘電体絶縁材料

技術分野

本発明は、新規な誘電体絶縁薄膜の製造方法及び誘電体絶縁材料に関する。より詳しくは、本発明は、薄膜の組成、構造、厚さ等をナノレベルで制御することにより、様々な誘電率を有する誘電体絶縁薄膜を良好な厚み精度で、しかも確実に薄膜を形成し得る誘電体絶縁薄膜の製造方法及び所望の比誘電率を有する誘電体絶縁材料に関する。

技術背景

ナノスケールの膜厚でありながら、優れた絶縁特性と誘電特性を示す金属酸化物超薄膜の作製は、その広範囲な応用と産業界からのニーズとにより、様々な分野で活発に研究されている。例えば、今日の半導体産業では、大規模な集積回路を一層で高集積化することが重要な技術目標となっているが、そのためには回路構成要素の一つである絶縁キャパシターをナノメートル厚みの薄膜で構成することが必要不可欠である。また、CMOSデバイスの極微細化に伴い、いくつかのデバイスパラメーターが実用限界に近づきつつある。このため、MOSトランジスターのシリコン酸化ゲート絶縁膜に変わる高誘電率酸化物の超薄膜材料や、Cu多層配線間に導入する低誘電率絶縁膜材料、並びにそれらの製造プロセスの開発が、今後のデバイス的高速化、省電力化、高集積化を達成するための重要なブレイクスルーと考えられている。

また、今後の実用化が期待されているオプトエレクトロニクス分野においては、反射効率のよい金属酸化物誘電体薄膜材料のコーティング技術が模索されており、ここでも比較的高い誘電率を有する金属酸化物のナノレベルで精密かつ均一な薄膜材料の開発とその製造プロセスの開発が重要な技術課題となっている。

さらに、携帯電話や無線LAN関連装置などの高速通信デバイスのマイクロ波変調素子として、様々な誘電率の金属酸化物キャパシターが用いられているが、その特性にはキャパシター自身の静電容量が大きな影響を及ぼす。すなわち、より薄く、かつ高い誘電率を有する金属酸化物薄膜は、この分野でも急速な需要増大が見込まれる。

このように、金属酸化物誘電体薄膜の応用分野は、極めて多岐に亘っているため、要求される誘電率の大きさも分野によって異なり、その値は1.5から100以上となっている。したがって、そのような金属酸化物誘電体薄膜の製造プロセスに共通する必要条件是、高い絶縁性を有する緻密な金属酸化物のナノ薄膜を厚み精度よく製造すると同時に、目的に応じて誘電特性を任意に設計するために、酸化物薄膜の組成や構造をナノレベルで制御しながら製膜することである。また、そのプロセスは安価であり、かつ低排出・低エネルギー消費であることが望ましい。

従来、金属酸化物の超薄膜を製造する方法として、以下のような手法が知られている。例えば、CVD、PVD等の気相からの薄膜成長法では、数 $\mu\text{m}$ オーダーの膜厚をもつ薄膜を比較的容易に製造することができることが知られている(G. D. Wilk et al. J. Appl. Phys., 89, p.5243 (2001))。しかしながら、ナノメートル領域の薄膜を作製しようとする、装置自体に対する経済的な負担が大きくなり、原料コストやエネルギー消費、排ガス等の処理などにも多くの問題を残している。したがって、製造プロセス全体の生産性が必ずしもよいとはいえない。また、複雑な形状を有する基材や大面積の基材へ均一に薄膜を形成させるためには必ずしも適した方法ではない。またこれらの製膜方法では、一般的に製膜中の基材温度を高温に保つ必要があり、このため金属酸化物/基材界面での反応により、何らかの界面相が形成され、これが酸化物超薄膜の誘電特性に劣化を招くという問題を抱えている。

近年、気相成長法と表面反応とを組み合わせたALD法という新しい薄膜製造法が考案されている。例えば、四塩化チタンと過酸化水素などの2種類の反応性

ガスを交互に導入すると、原子レベルの厚みの酸化物薄膜を逐次成長させることが可能である。このような表面反応を組み合わせた薄膜製造プロセスでは、原理的にはあらゆる形状の基材に均一な薄膜を作成することが可能である (M. Ritala et al., Science, 288, p319 (2000))。しかしながら、気相法を用いる限りにおいて製造プロセスのエネルギー効率、並びに物質収支を劇的に向上させることは困難である。また使用できる原材料が限られることから、幅広い用途に応じて、金属酸化物薄膜の組成や構造を自由に設計し、その電気的特性を制御することは非常に困難である。

また、金属酸化物薄膜を製造する手段として、しばしばゾルーゲル法が用いられる。この方法では、金属アルコキシドに必要な応じて水や有機溶媒を添加し、この溶液をディップあるいはスピンコーティングすることで、数  $\mu\text{m}$  の厚みの薄膜が得られる。しかしながら、この場合、ゲルコーティング膜の膜厚がゾル溶液の粘度や密度等の流体力学的な物理量によって決定されるため、 $0.1\ \mu\text{m}$  以下の均一な薄膜を作成することが非常に困難である。さらに膜組織を均一に制御することが難しく、その結果得られた膜の機械的強度は非常に低く、これが絶縁崩壊電圧の低下を招く。この問題は誘電体材料として利用する上で、致命的な欠点であり、実際これらの方法により製造された金属酸化物超薄膜が絶縁キャパシター材料として応用された例はない。同様な問題は、金属酸化物のコロイド溶液の塗装乾燥法でも指摘されている。

さらに、無機イオンの過飽和溶液からの析出により金属酸化物薄膜を製造する手法、あるいは電気化学的手法により電極表面に酸化物薄膜を製造する手法なども研究されている (T. P. Niesen, J. Electroceram., 6, p169 (2001))。これらの手法においても、固体表面に微粒子あるいはロッド状の構造が形成され、均一なナノレベルの厚みの金属酸化物薄膜を得ることはできない。

一方、湿式法の一つとして、水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物を、表面水酸基を有する固体に過剰量接触させて化学吸着せしめ、該固体表面の過剰の金属化合物を除去した後、該固体表面

に存在する金属化合物を加水分解することにより、金属酸化物ゲルの超薄層を析出させる表面ゾルーゲル法が知られている（特開平9-241008号公報）。この方法では、形成される酸化物薄膜の厚みが、該固体表面での金属化合物の吸着飽和量、すなわち、固体表面に存在する水酸基の量によって規制されているため、一定厚みの金属酸化物ゲル超薄層が形成され、さらに操作を繰り返すことにより、該金属酸化物ゲル薄膜を厚み精度良く逐次形成することが可能である。しかしながら、上記の方法で得られる酸化物ゲル薄膜は低密度であるとともに、残存有機官能基を有することが原因となり、容易に絶縁崩壊を起こすといった課題があった。したがって、この方法で得られる金属酸化物ゲル超薄膜を、そのまま誘電体絶縁膜材料として用いることはできない。

上記従来の製造方法及び誘電体絶縁材料における課題を考慮すると、一般性のある安価な金属酸化物前駆体から簡単な製造設備を用いてナノレベルの精密さで誘電体絶縁薄膜を生産性よく製造すること、さらに様々な誘電体絶縁薄膜の特性の要求に随時対応できるよう、その方法自体が薄膜組成、構造、厚さ等を制御可能なものであることが新規な誘電体絶縁薄膜の製造方法において重要である。さらに、新規な誘電体絶縁材料は、上記金属酸化物薄膜を有し、かつ所望の誘電率が得られることが重要である。

かくして本発明は上記の種々の課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、簡便な操作で、汎用性があり、かつ様々な誘電率を有し、精密な膜厚制御及び組成、構造、厚さ等の制御が可能な誘電体絶縁薄膜の製造方法を提供することにある。さらに本発明のもう一つの目的は、所望の比誘電率及び漏れ電流特性を有する誘電体絶縁薄膜及びその誘電体絶縁薄膜を含む誘電体絶縁材料を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、ゾルーゲル法により形成した金属酸化物ゲル超薄膜を、所定の条件下で処理することにより、ナ

ノレベルで均一な厚みを有する金属酸化物の誘電体絶縁性薄膜が得られることを見出した。さらに、本発明者らは、上記金属酸化物薄膜の逐次形成の過程で、使用する金属酸化物の金属の種類を変化させたり、又は金属酸化物の代わりに有機化合物を用いて有機化合物層を形成させたりすることにより、様々な組成、構造、厚み等を有する誘電体絶縁薄膜を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の目的は、以下の誘電体絶縁薄膜の製造方法により達成される。

(1) 表面に水酸基を有するか又は表面に水酸基を導入した基材に、水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る官能基を有する金属化合物を吸着させる工程Aと、基材表面から過剰な金属化合物を除去する工程Bと、金属化合物を加水分解して表面に水酸基を有する金属酸化物層を形成する工程Cと、酸素プラズマ処理、オゾン酸化処理、焼成処理及び急熱酸化処理からなる群から選ばれる少なくとも一種の処理方法で前記層を処理することにより誘電体絶縁薄膜を得る工程Dとを有する誘電体絶縁薄膜の製造方法。

(2) 前記金属化合物が遷移金属化合物又は希土類金属化合物である(1)に記載の製造方法。

(3) 前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程Cで形成された金属酸化物層上に、金属化合物と吸着可能な官能基を形成し得る有機化合物を吸着させる工程Eと、前記金属酸化物層表面から過剰な有機化合物を除去して有機化合物層を形成する工程Fをさらに有する(1)又は(2)に記載の製造方法。

(4) 前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程Cで形成された金属酸化層表面の水酸基に希土類金属イオンを吸着させる工程Gと、前記金属酸化物層表面から過剰な希土類金属イオンを除去するとともに、前記吸着した希土類金属イオンをヒドロキシル化することにより希土類金属層を形成する工程Hをさらに有する(1)又は(2)に記載の製造方法。

(5) 前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程A～C及び／又は前記工程E及

びFを少なくとも1回繰り返すことにより、2層以上の金属酸化物層及び／又は有機無機ハイブリッド層を積層させる（3）に記載の製造方法。

（6）前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程A～C並びに前記工程G及びHを少なくとも1回繰り返すことにより、2層以上の金属酸化物層及び／又は希土類金属層を形成する（4）に記載の製造方法。

（7）形成される2層以上の金属酸化物層、有機無機ハイブリッド層及び／又は希土類金属層が、異種の金属化合物、有機化合物及び／又は希土類金属を含む（5）又は（6）に記載の製造方法。

さらに本発明のもう一つの目的は、以下の誘電体絶縁薄膜及び誘電体絶縁材料により達成される。

（1）前記（1）～（7）のいずれかに記載の製造方法により得られる誘電体絶縁薄膜。

（2）異種の金属酸化物からなる金属酸化物層を2層以上有する誘電体絶縁薄膜の比誘電率が $1 \sim 40$ であり、 $1 \text{ MV cm}^{-1}$ の電場を印加したときの漏れ電流密度が $10^{-12} \sim 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ であり、かつ誘電体絶縁薄膜の厚みが $10 \sim 50 \text{ nm}$ であることを特徴とする誘電体絶縁材料。

（3）前記金属酸化物が酸化チタン、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、酸化ケイ素及び酸化ハフニウムからなる群から少なくとも2種選ばれる（2）に記載の誘電体絶縁材料。

（4）1層以上の遷移金属酸化物層並びに希土類金属層及び／又は希土類金属酸化物層からなる誘電体絶縁薄膜を有し、該誘電体絶縁薄膜の比誘電率が $1 \sim 100$ であることを特徴とする誘電体絶縁材料。

（5）前記誘電体絶縁薄膜に $1 \text{ MV cm}^{-1}$ の電場を印加したときの漏れ電流密度が $10^{-12} \sim 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ である（4）に記載の誘電体絶縁材料。

（6）前記誘電体絶縁薄膜の厚みが $1 \text{ nm} \sim 1 \mu \text{ m}$ である（4）又は（5）に記載の誘電体絶縁材料。

(7) 1層以上の金属酸化物層及び有機化合物層からなる誘電体絶縁薄膜を有することを特徴とする誘電体絶縁材料。

(8) 前記有機化合物層に含まれる有機化合物がポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩である(7)に記載の誘電体絶縁材料。

(9) 前記金属酸化物層に含まれる金属化合物がSi元素を含む(7)又は(8)に記載の誘電体絶縁材料。

(10) 前記誘電体絶縁薄膜の比誘電率が1~100である(7)~(9)のいずれかに記載の誘電体絶縁材料。

(11) 前記誘電体絶縁薄膜に $1\text{ MV cm}^{-1}$ の電場を印加したときの漏れ電流密度が $10^{-12}\sim 10^{-2}\text{ A cm}^{-2}$ である(7)~(10)のいずれかに記載の誘電体絶縁材料。

(12) 前記誘電体絶縁薄膜の厚みが $1\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ である(7)~(11)のいずれかに記載の誘電体絶縁材料。

本発明の製造方法は、ナノメートル領域の均一な金属酸化物誘電体絶縁薄膜を温和な条件下で、かつ簡単な操作で、あらゆる形状の表面や大面積の基板上に製造することができる。また、本発明の製造方法は、多様な積層構造及び組成を有する金属層、金属酸化物層、有機無機ナノハイブリッド層を設計でき、それにより様々な誘電率の誘電体絶縁薄膜を製造することができる。さらには、これらの誘電体絶縁薄膜は非常に優れた絶縁性を持っており、数十ナノメートルほどの厚みでありながら、誘電体絶縁膜材料として十分機能する。

これらの他に類のない特長を有する本発明の製造方法及び誘電体絶縁材料は、次世代の高集積化デバイスを担う重要な基盤技術として、汎用製品の様々な誘電体膜コーティング技術として、新しいオプトエレクトロニクス特性を有する薄膜材料を製造する手段として、各種の分野に応用されることが期待できる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の酸化チタン誘電体超薄膜の表面（1A-1）及び断面（1A-2）、酸化ジルコニウム誘電体超薄膜の表面（1B-1）及び断面（1B-2）、並びに酸化タンタル誘電体超薄膜の表面（1C-1）及び断面（1C-2）の走査電子顕微鏡写真である。1A-1、1B-1及び1C-1の1目盛りは50nmであり、1A-2、1B-2及び1C-2の1目盛りは20nmである。

第2図は、本発明の酸化チタン／酸化タンタル積層薄膜の表面（2A-1）及び断面（2A-2）、並びに酸化ジルコニウム／酸化タンタル積層薄膜の表面（2B-1）及び断面（2B-2）の走査電子顕微鏡写真である。2A-1及び2B-1の1目盛りは50nmであり、2A-2及び2B-2の1目盛りは20nmである。

第3図は、本発明の酸化チタン／酸化ランタン積層薄膜の表面（3A-1）及び断面（3A-2）、並びに酸化ジルコニウム／酸化ランタン積層薄膜の表面（3B-1）及び断面（3B-2）の走査電子顕微鏡写真である。3A-1及び3B-1の1目盛りは50nmであり、3A-2及び3B-2の1目盛りは20nmである。

第4図は、本発明の製造方法における処理方法Aで作製したシリカ／PDDAハイブリッド誘電体絶縁薄膜の表面（方法A-1）及び断面（方法A-2）、並びに処理方法Bで作製したシリカ／PDDAハイブリッド誘電体絶縁薄膜の表面（方法B-1）及び断面（方法B-2）の走査電子顕微鏡写真である。方法A-1及び方法B-1の1目盛りは50nmであり、方法A-2及び方法B-2の1目盛りは20nmである。

第5図は、本発明の酸化チタン誘電体絶縁薄膜のインピーダンスボードプロットである。

第6図は、本発明におけるアルミニウム－金属酸化物誘電体絶縁薄膜－シリコン半導体基板（MIS）キャパシターのインピーダンス応答に対する等価回路モデルである。

第7図は、酸化チタン／酸化タンタル積層薄膜のインピーダンスボードプロッ



トである。

第8図は、方法Aにより処理したシリカ／PDDAハイブリッド誘電体薄膜のインピーダンスボードプロットである。

第9図は、本発明の金属酸化物誘電体絶縁薄膜の漏れ電流密度と電場の関係を示す説明図である。

第10図は、SSG10の断面の高分解能透過電子顕微鏡写真である。

第11図は、スピncerコーティング法によるHfO<sub>2</sub>誘電体薄膜の作製方法を示すフローチャートである。

第12図は、SP-OHの断面の高分解能透過電子顕微鏡写真である。

第13図は、各種のHfO<sub>2</sub>誘電体薄膜のインピーダンスボードプロットである。

第14図は、各種のHfO<sub>2</sub>誘電体薄膜の漏れ電流密度と電場との関係を示す説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を本発明で用いられる材料、工程に沿って詳細に説明する。

なお、本明細書において「～」は、その前後に記載される数値をそれぞれの最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

#### [本発明の誘電体絶縁材料の製造方法]

本発明の製造方法において、金属酸化物薄膜を形成させる基材は、基材表面に水酸基を有するか又は基材表面に水酸基を導入できるものであれば特に制限はない。例えば、絶縁膜、キャパシター膜等としての実用性を考慮する場合、基材は、表面に水酸基を有するガラス、ITOやZnO等の透明電極、表面が酸化されやすい特性を有するシリコンウエハー、アルミニウムや銅からなる基材等であることが好ましい。特に、金属酸化物層と良好な吸着性を有するSi元素を含む基材

を用いることが好ましい。

また、本発明の製造方法では、表面に水酸基を有しない基材、例えば、硫化カドミウム、ポリアニリン、金等からなる基材の場合、該基材の表面に新たに水酸基を導入することにより本発明の基材として用いることができる。基材表面への水酸基の導入方法は、公知の水酸基の導入方法を採用することができ、例えば、金属の表面には、メルカプトエタノールなどを吸着させることにより、水酸基を導入することができる。

上記基材表面に存在させ又は導入する水酸基の単位面積当たりの量は、形成される金属化合物薄膜の密度に影響を与える。例えば、良好な絶縁性を有する誘電体薄膜を形成する場合、水酸基の量は  $5.0 \times 10^{13} \sim 5.0 \times 10^{14}$  当量 /  $\text{cm}^2$  であることが適当であり、 $1.0 \times 10^{14} \sim 2.0 \times 10^{14}$  当量 /  $\text{cm}^2$  であることが好ましい。

本発明の製造方法で用いられる基材の大きさ、形状等は特に限定はない。本発明の製造方法は、基材表面に金属化合物を吸着させるため、基材は必ずしも平滑な表面を有する必要はなく、様々な材質や形状の基材を適宜選択することができる。例えば、基材の形状は、繊維状、ビーズ状、粉末状、薄片状などの様々な形状であってもよく、さらにフィルターや多孔質物質の内部表面から壁等の大面積のものまで多様に対応することができる。

次に、本発明の製造方法における工程A～Hについて説明する。

本発明の製造方法は、前記基材に、水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る官能基を有する金属化合物を吸着させる工程Aを有する。

工程Aで用いられる金属化合物は、水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る官能基を有するものであれば特に制限はない。代表的な金属化合物を例示すれば、例えば、チタンブトキシド ( $\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{nBu})_4$ )、ジルコニウムプロポキシド ( $\text{Zr}(\text{O}\cdot\text{nPr})_4$ )、アルミニウムブトキシド ( $\text{Al}(\text{O}\cdot\text{nBu})_3$ )、ニオブブトキシド ( $\text{Nb}(\text{O}\cdot\text{nBu})_5$ )、シリコンテトラメトキシド ( $\text{Si}(\text{O}\cdot\text{Me})_4$ )、ホウ素

エトキシド ( $\text{B}(\text{O}-\text{Et})_3$ )、ハフニウムテトラブトキシド ( $\text{Hf}(\text{O}-n\text{Bu})_4$ ) 等の金属アルコキシド化合物；メチルトリメトキシシラン ( $\text{MeSi}(\text{O}-\text{Me})_3$ )、ジエチルジエトキシシラン ( $\text{Et}_2\text{Si}(\text{O}-\text{Et})_2$ ) 等、2 個以上のアルコキシル基を有する金属アルコキシド；アセチルアセトン等の配位子を有し 2 個以上のアルコキシル基を有する金属アルコキシド；ランタニドイソプロポキシド ( $\text{Ln}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ )、イットリウムイソプロポキシド ( $\text{Y}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ ) 等の希土類金属の金属アルコキシド類； $\text{BaTi}(\text{OR})_x$  などのダブルアルコキシド化合物が挙げられる。

また、上記金属アルコキシド類の他に、該金属アルコキシド類に少量の水を添加し、部分的に加水分解及び縮合させて得られるアルコキシドゾル又はアルコキシドゲルの微粒子、チタンブトキシドテトラマー ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{O}]_4\text{C}_4\text{H}_9$ ) 等、複数個又は複数種の金属元素を有する二核又はクラスター型のアルコキシド化合物、酸素原子を介して一次元に架橋した金属アルコキシド化合物に基づく高分子なども、本発明の金属化合物として使用することもできる。

さらに、基材表面の水酸基と吸着し、かつ加水分解によって表面に新たな水酸基を生じ得る金属錯体も本発明の金属化合物に含まれる。上記金属錯体としては、具体的には、塩化コバルト ( $\text{CoCl}_2$ ) 等の金属ハロゲン化物、チタニウムオキソアセチルアセテート ( $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO})_2$ )、ペンタカルボニル鉄 ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) 等の金属カルボニル化合物、及びこれらの多核クラスターが挙げられる。

工程 A において、金属化合物は必要に応じて二種以上を組み合わせ使用することができる。異種の金属化合物を組み合わせることにより基材表面に複合金属化合物からなる薄膜を形成することもできる。

本発明の製造方法では、工程 A において、前記金属化合物を前記基材表面に吸着させる。本明細書において「吸着」とは、基材表面の水酸基と金属化合物又は有機化合物との間に化学結合（共有結合、配位結合等）又は静電結合（イオン結合等）を形成して結合している状態を意味する。

工程 A における吸着の方法は、金属化合物を飽和吸着量で基材表面に吸着させ

ることができるものであれば特に制限はない。一般には、金属化合物を有機溶媒に溶解させた溶液に、基材を浸漬するか、該溶液をスピンコート等の方法により基材表面に塗布する方法が好適である。上記溶媒は、特に制限はなく、例えば、金属アルコキシド類の場合、一般に、メタノール、エタノール、プロパノール、トルエン、四塩化炭素、ベンゼン等を単独で又はこれらを混合して使用することができる。

上記溶液中の金属化合物の濃度は、基材表面に吸着させることができれば特に制限はないが、 $10 \sim 100 \text{ mmol/L}$ であることが好適である。

さらに、吸着時間及び吸着温度は、使用される金属化合物の吸着活性によって適宜決定され、例えば、 $1 \sim 20$ 分、好ましくは $1 \sim 10$ 分の時間で、 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは室温 $\sim 50^\circ\text{C}$ の範囲内とすることができる。

また、工程Aにおける吸着の場合、酸や塩基などの触媒を用いることで、吸着に必要な時間を大幅に短縮することもできる。

上記操作により、基材表面には、その表面の水酸基に強く吸着（化学吸着）した飽和吸着量の金属化合物と弱い物理吸着により吸着した過剰の金属化合物とが混在する。この過剰の金属化合物は、次の工程Bにおいて基板表面から除去される。

次に、本発明の製造方法における工程Bについて説明する。

工程Bでは、上記工程Aにより基材表面に存在する過剰な金属化合物を除去することができる。本発明の製造方法では、工程Bにおいて過剰な金属化合物を除去することにより、基材表面に吸着した金属化合物からなる金属化合物薄膜を形成できるため、この金属化合物の基材表面上の存在量に応じて極めて精度よく、かつ高い再現性で金属化合物薄膜を形成することができる。

洗浄は、有機溶媒に浸漬洗浄する方法、スプレー洗浄する方法、蒸気洗浄する方法等が好適である。また、洗浄温度は前記吸着操作における温度が好適である。

次に、本発明の製造方法における工程Cについて説明する。

本発明の製造方法は、上記工程Bを経た後、基材表面に吸着した金属化合物を加水分解して金属酸化物層を形成する工程Cを有する。この金属化合物の加水分解により、金属化合物どうしが縮合反応により縮合し、金属酸化物からなる薄層が形成される。この加水分解は、公知の方法により行うことができ、例えば、金属化合物を吸着させた基材を水に浸漬する方法が最も一般的である。この方法では、不純物等の混入を防止し、高純度の金属酸化物を生成するために、イオン交換水を用いることが好ましい。また、加水分解時に酸や塩基などの触媒を用いることにより、加水分解に必要な時間を大幅に短縮することもできる。

なお、基板表面に吸着された金属化合物のうち、水との反応性が高いものは、空気中の水蒸気と反応させることにより加水分解を行うこともできる。

上記金属化合物の加水分解後、必要に応じて窒素ガス等の乾燥用ガスにより表面を乾燥させることにより金属酸化物層が得られる。

次に、本発明の製造方法における工程E及びFについて説明する。

本発明の製造方法では、前記工程Cにより形成された金属酸化物層上に、さらに有機化合物層を形成して有機無機ハイブリッド層を得ることができる（工程E及びF）。

工程Eで使用される有機化合物は、金属化合物と吸着可能な官能基を形成し得るものであれば、特に限定されない。吸着がより強固に生じる観点からは、複数個の官能基を有し、さらに室温下（25℃）において固体状であるものが好ましい。このような有機化合物としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸、ポリグルタミン酸等の水酸基やカルボキシル基を有する高分子化合物；デンプン、グリコゲン等の多糖類；グルコース、マンノースなどの二糖類、単糖類；ポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩等のアンモニウム塩類などを挙げることができる。中でもポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩（PDDA）を用いることが好ましい。PDDAは、水溶液中及び大気中

で極めて安定であり、工程 F により安定な有機化合物層を形成できる。

工程 E において、有機化合物を金属酸化物層へ吸着させる方法は、前記の金属化合物における吸着方法と同様の方法を用いることができる。一般には、有機化合物を水又はエタノール等の極性溶媒に溶解させた溶液中に、金属酸化物層が形成された基材を浸漬する方法が好適である。また、上記溶液中の有機化合物の濃度は  $1 \sim 10 \text{ mg/mL}$  程度である。さらに、有機化合物の吸着時間及び吸着温度は、一般には  $5 \sim 20$  分の時間で、室温  $\sim 50^\circ\text{C}$  の範囲内で決定すればよい。

上記工程 E では、前記工程 B と同様、金属酸化物層上に吸着させた有機化合物から過剰の有機化合物を除去できる。金属酸化物層から過剰の有機化合物を除去することにより、金属酸化物層表面に化学吸着させた有機化合物層を有機化合物の存在量に応じて、極めて精度よく、かつ高い再現性で形成できる。有機化合物の除去方法は、前記した金属化合物の除去方法と同様の方法を用いることができ、特に有機化合物の溶媒により洗浄する方法が好適である。また、洗浄温度は、前記吸着操作における温度が好適に採用される。

本発明の製造方法では、上述のように、基材表面に金属酸化物層又は有機無機ハイブリッド層を形成できる。ここで、無機化合物又は有機化合物として前記の水酸基又は金属化合物と吸着可能な官能基を形成し得る化合物を使用した場合、前記金属酸化物層又は有機化合物層を形成した後においても、この薄層表面に依然として水酸基又は金属化合物と吸着可能な官能基を存在させることができる。

したがって、本発明の製造方法では、前記金属酸化物層表面又は有機化合物層表面の水酸基又は金属化合物と吸着可能な官能基を利用して、さらに前記工程 A  $\sim$  C 及び／又は前記工程 E 及び F を少なくとも 1 回繰り返すことにより、それらの表面に複数層の金属酸化物層及び有機化合物層を形成できる。これにより本発明の製造方法であれば、種々の種類、厚みからなる多層構造を有する金属酸化物層又は有機無機ハイブリッド層を逐次形成できる。特に、金属酸化物層と有機化合物層とが各々一層ずつ交互に形成されるように実施することにより、得られる

有機無機ハイブリッド層は、強度が極めて優れたものになり好ましい。

上記の工程 A～C 及び／又は工程 E 及び F 繰り返すことにより、本発明の製造方法では、数ナノメートルから数十ナノメートルの金属酸化物層又は有機無機ハイブリッド層を良好な精度で形成できる。ここで、金属酸化物層の形成にチタンブトキシドなどの一個の金属原子を有する金属アルコキシドを用いた場合、吸着条件により、数オングストロームの厚みの薄層を逐次積層化することができる。この場合、1 サイクル当りの層厚の増加は金属アルコキシドの一分子層の吸着に対応している。一方、アルコキシドゲルの微粒子などを用いると、1 サイクルあたり、60 ナノメートル程度の厚みの薄層を積層化することもできる。一方、有機化合物としてポリアクリル酸を用いた場合、吸着条件により、数オングストロームの厚みの薄層を形成できる。

本発明の製造方法では、上記金属酸化物層及び／又は有機化合物層との逐次積層の程度により、上述の厚み精度を有する金属酸化物層又は有機無機ハイブリッド層を適宜製造できる。また、その際、使用する金属化合物や有機化合物の種類を変えることにより、異なる種類の金属酸化物薄膜又は有機無機ハイブリッド薄膜の積層体が得られる。

次に、本発明の工程 G 及び H について説明する。

本発明の製造方法では、前記工程 C と前記工程 D の間に、前記工程 C で形成された金属酸化層表面の水酸基に希土類金属イオンを吸着させる工程 G を有することができる。

希土類金属層で用いられる希土類金属イオンは、金属酸化物層表面の水酸基と吸着（イオン結合）でき、その後のヒドロキシル化により水酸基を生成し得るものであれば特に制限はない。代表的な希土類金属イオンを含む化合物を例示すれば、硝酸ランタン ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸イットリウム ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸ガドリニウム ( $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) などの希土類金属硝酸塩、塩化ランタン

( $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、フッ化ランタン( $\text{LaF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、塩化イットリウム( $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、塩化ガドリニウム( $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )などの希土類金属ハロゲン化物、酢酸ランタン( $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ )、酢酸イットリウム( $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )などの希土類金属酢酸塩といった希土類金属化合物、及びランタンイソプロポキシド( $\text{La}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ )、イットリウムイソプロポキシド( $\text{Y}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ )などの希土類金属アルコキシド化合物などが挙げられる。

希土類金属イオンを溶解する溶媒は、特に制限はなく、水、アンモニア水などを単独で又はこれらを混合して使用することができる。また、希土類金属イオンを含む溶液の濃度は、金属酸化物層表面に吸着させることができれば特に制限はなく、例えば、 $10 \sim 100 \text{ mmol/L}$ であることが好適である。また、吸着時間及び吸着温度は、使用される希土類金属イオンによって適宜決定され、例えば、 $1 \sim 20$ 分、好ましくは $1 \sim 10$ 分の時間で、 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは室温 $\sim 50^\circ\text{C}$ の範囲内とすることができる。

本発明の製造方法は、前記金属酸化物層表面から過剰な希土類金属イオンを除去すると同時に、前記吸着した希土類金属イオンをヒドロキシル化することにより希土類金属層を形成する工程Hをさらに有する。工程Hにおける過剰な希土類金属イオンの除去方法は、過剰な希土類金属イオンを選択的に除去できる方法であれば特に制限されない。例えば、イオン交換水により洗浄する方法が好適である。

工程Hでは、前記過剰な希土類金属イオンを除去した後、さらに希土類金属イオンをヒドロキシル化することにより希土類金属層が得られる。工程Hにおけるヒドロキシル化は、希土類金属イオンに直接水酸基を導入するか、あるいは既存置換基を水酸基で置換し得る方法であれば特に制限はなく、一般のヒドロキシル化の方法を用いることができる。例えば、ヒドロキシル化は、金属酸化物層表面に吸着した希土類金属イオンをイオン交換水、アルカリ溶液などを用いて処理することによりヒドロキシル化を行える。



次に、本発明の製造方法における工程Dについて説明する。

工程Dにおいて、前記工程Cで形成された金属酸化物層、前記工程E及びFで形成された有機化合物層及び前記工程G及びHで形成された希土類金属層は、さらに酸素プラズマ処理、オゾン酸化処理、焼成処理及び急熱酸化処理（RTA 処理）からなる群から選ばれる少なくとも一種の処理方法で各層を処理することにより誘電体絶縁薄膜を形成できる。

工程Dでは、金属酸化物層、有機化合物層及び／又は希土類金属層に所定の酸素プラズマを照射することができる。酸素プラズマ処理により、金属酸化物薄膜及び／又は有機化合物薄膜に残存するアルコキシル基の分解、金属（又は有機化合物）－酸素－金属（又は有機化合物）の架橋構造の形成を促進させることができる。

工程Dにおける酸素プラズマ処理時の時間、圧力、出力及び温度は、酸素プラズマ処理する金属酸化物層、有機化合物層又は希土類金属層を構成する金属化合物、有機化合物又は希土類金属イオンの種類、大きさ、プラズマ源などに応じて適宜決定することができる。例えば、酸素プラズマ処理時の圧力については、 $1.33 \sim 6.65 \text{ Pa}$ （ $10 \sim 50 \text{ mtorr}$ ）、好ましくは $13.3 \sim 26.6 \text{ Pa}$ （ $100 \sim 200 \text{ mtorr}$ ）であることが適当である。また、酸素プラズマ処理時のプラズマ出力については、 $5 \sim 500 \text{ W}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \text{ W}$ であることが適当である。また、酸素プラズマ処理時の処理時間は、5分～数時間、好ましくは5～60分であることが適当である。また、酸素プラズマ処理の温度は、低温であり、好ましくは $-30 \sim 300^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、最も好ましくは室温（ $5 \sim 40^\circ\text{C}$ ）である。

酸素プラズマ処理に用いるプラズマ装置は、特に限定されず、例えば、サウスベイ社製（South Bay Technology, USA）のPE-2000 プラズマエッチャー（Plasma etcher）などを用いることができる。

本発明の製造方法における工程Dでは、上記酸素プラズマ処理の他に、前記金属酸化物層、有機化合物層及び／又は希土類金属層をオゾン酸化処理、焼成処理

又は急熱酸化処理することもできる。

オゾン酸化処理における条件は、処理すべき層及び使用する装置に応じて適宜決定することができる。例えば、オゾン酸化処理時の圧力は、大気圧～13.3 Pa (100mTorr)、好ましくは133.3～13333.3 Pa (0.1～100 torr) であることが適当である。オゾン酸化処理時間は数分から数時間、好ましくは5～60分である。処理温度は、室温～600℃であり、好ましくは室温～400℃である。

焼成処理における条件は、一般的な焼成処理条件を採用することができる。例えば、焼成処理の条件として、大気雰囲気中で100～1000℃、好ましくは300～500℃で、30秒～1時間、好ましくは1～20分間であることが好ましい。また、本発明のようにSiウエハーなどの酸化しやすい基材を用いている場合、基材の酸化を防ぐために、窒素雰囲気中で焼成処理を行うことが好ましい。窒素中における焼成処理の諸条件は、上記と同じである。

赤外ランプ熱源を用いた急熱酸化処理 (RTA: Rapid Thermal Annealing) における条件は、処理すべき層及び装置 (真空ポンプ、真空チャンバー及び赤外ランプを組み合わせたもの) に応じて適宜決定でき、一般的な半導体プロセスで利用されるものを用いることができる。処理雰囲気としては、大気雰囲気、窒素雰囲気、酸素分圧6.65～26.6 Pa (50～200 mtorr) の減圧酸素雰囲気又は窒素分圧6.65～26.6 Pa (50～200 mtorr) の減圧窒素雰囲気が適用できる。また急熱酸化処理時の処理温度及び処理時間は、100～1000℃、好ましくは300℃～500℃で、30秒から1時間、好ましくは1～20分間である。

#### [本発明の誘電体絶縁薄膜及び誘電体絶縁材料]

本発明の誘電体絶縁薄膜は、上記本発明の製造方法により得ることができ、基材上に形成される金属酸化物層、有機無機ハイブリッド層及び／又は希土類金属層により構成される薄膜である。

本発明の誘電体絶縁材料は、上記本発明の誘電体絶縁薄膜を含むことができる。例えば、本発明の誘電体絶縁材料は、異種の金属酸化物からなる金属酸化物層を2層以上有する誘電体絶縁薄膜であって、該誘電体絶縁薄膜の比誘電率が1～40、好ましくは15～40、さらに好ましくは20～35であり、 $1\text{ MV cm}^{-1}$ の電場を印加したときの漏れ電流密度が $10^{-3}$ 以下、好ましくは $10^{-12}\sim 10^{-3}\text{ A cm}^{-2}$ 、さらに好ましくは $10^{-12}\sim 10^{-6}\text{ A cm}^{-2}$ であり、最も好ましくは $10^{-12}\sim 10^{-7}\text{ A cm}^{-2}$ であり、かつ誘電体絶縁薄膜の厚みが1～50 nm、好ましくは5～50 nm、さらに好ましくは5～25 nmの誘電体絶縁材料であることができる。

従来の遷移金属酸化物層を有する構造体は、比誘電率が低く ( $\epsilon_r=8.9$  程度)、十分に高い誘電率を得ることは不可能であった (M. Agarwal, Appl. Phys. Lett., 71, p891(1997)参照)。本発明の誘電体絶縁材料は、比誘電率が40以下、 $1\text{ MV cm}^{-1}$ の電場印加時の漏れ電流密度が $10^{-3}\text{ A cm}^{-2}$ 以下、かつ厚みが50 nm以下であるから、次世代CMOS及びDRAMなどにおける high- $k$ 材料への応用が可能である。

本発明の誘電体絶縁材料に含まれる異種の金属酸化物は、種々の金属酸化物を用いることができる。例えば、基材表面の水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る周期表第1A～5A及び第1B～8B族の第3～6周期から選ばれる元素を含む遷移金属化合物を用いることができ、中でも酸化チタン、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、酸化ケイ素及び酸化ハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも2種を用いることが好ましい。

本発明の誘電体絶縁材料は、1層以上の遷移金属酸化物層並びに希土類金属層及び／又は希土類金属酸化物層からなる誘電体絶縁薄膜を有することができる。

遷移金属酸化物層、希土類金属層又は希土類金属酸化物層で用いられる遷移金属酸化物、希土類金属又は希土類金属化合物は、本発明の製造方法で用いられる

ものをそのまま用いることができる。また、この場合の誘電体絶縁薄膜は、次世代CMOS及びDRAMなどにおける high- $k$ 材料への応用を考慮すれば、比誘電率は1～100であることが好ましく、10～100であることがより好ましく、20～50であることがさらに好ましい。また、該誘電体絶縁薄膜に1MV cm<sup>-1</sup>の電場を印加したときの漏れ電流密度は、10<sup>-12</sup>～10<sup>-3</sup>A cm<sup>-2</sup>であることが好ましく、10<sup>-12</sup>～10<sup>-6</sup>A cm<sup>-2</sup>であることがより好ましく、10<sup>-12</sup>～10<sup>-7</sup>A cm<sup>-2</sup>であることがさらに好ましい。また、該誘電体絶縁薄膜の厚みは、1～1 μmであることが好ましく、5～50 nmであることがより好ましく、5～20であることがさらに好ましい。

一般的な湿式製膜法で得られる誘電体酸化物薄膜は漏れ電流が大きく、例えば、ゾルーゲル法によって形成した SrTiO<sub>3</sub> 薄膜 (200 nm) の漏れ電流密度は、0.5 MV cm<sup>-1</sup>印加時で10<sup>-2</sup>オーダーである(Y. Gao, Chem. Mater., 14, p5006 (2002))。これに対して、本発明の誘電体絶縁材料は、上記のように10<sup>-3</sup>オーダー、好ましくは10<sup>-6</sup>オーダー以下であり、優れた漏れ電流密度を有する。

また、本発明の誘電体絶縁材料は、1層以上の金属酸化物層及び有機化合物層からなる誘電体絶縁薄膜を有することができる。金属酸化物層及び有機化合物層に含まれる金属酸化物及び有機化合物は、本発明の製造方法で述べたものをそのまま用いることができる。中でも、Si元素を含む金属酸化物及びポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩を用いることが好ましい。

上記誘電体絶縁材料に含まれる誘電体絶縁薄膜は、次世代LSIデバイスにおけるCu多層配線間 low- $k$ 絶縁材料への応用を考慮すれば、比誘電率は1～100、好ましくは1～10、さらに好ましくは1～3であり、1MV cm<sup>-1</sup>の電場を印加したときの漏れ電流密度は、10<sup>-12</sup>～10<sup>-2</sup>A cm<sup>-2</sup>、好ましくは10<sup>-12</sup>～10<sup>-7</sup>A cm<sup>-2</sup>さらに好ましくは10<sup>-12</sup>～10<sup>-9</sup>A cm<sup>-2</sup>であり、誘電体絶縁薄膜の厚みが1 nm～10 μm、好ましくは10 nm～1 μm、さらに好ましくは100 nm～1 μmである。

### [膜構成]

本発明の誘電体絶縁薄膜は、単層又は2層以上繰り返し形成された薄膜であり、2層以上の層が形成される場合、各層を構成する希土類金属、希土類金属化合物、遷移金属化合物及び有機化合物は、同種でも異種であってもよい。

また、本発明の誘電体絶縁材料は、遷移金属酸化物層、希土類金属酸化物層のような金属酸化物層、希土類金属からなる希土類金属層及び有機化合物層からなる群から選ばれる少なくとも2層を有し、同種又は異種の金属、金属酸化物又は有機化合物を含むものであってもよい。

本発明の製造方法は、ナノメートル領域の金属酸化物薄膜及び／又は有機無機ハイブリッド薄膜を極めて均一に製造できるため、次世代の高集積化デバイスを担う重要な基礎技術となる。具体的には、エレクトロニクス分野での高精度の絶縁薄膜の製造技術、オプトエレクトロニクス分野での効率よい反射コート膜の製造技術として利用することができ、微小記憶素子等の製造にも応用されることが期待できる。

本発明の製造方法は、温和な条件下、簡単な操作で、あらゆる形状の表面や大面積の基材に金属酸化物薄膜及び／又は有機無機ハイブリッド薄膜を形成することができる。このため、本発明の製造方法は、生産性が高く、汎用製品のコーティング技術として広く普及することが期待できる。

### 実施例

以下、本発明の誘電体絶縁薄膜の製造方法及び誘電体絶縁薄膜についてさらに詳細に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

## (実施例 1)

本実施例では、抵抗率  $0.01 \sim 0.02 \Omega \text{ cm}$  のボロンドープした p 型シリコン単結晶の (100) 面上に金属酸化物の誘電体絶縁薄膜を作製した。

### 1. シリコン基材表面の調製

シリコン基材の表面を四塩化炭素溶液で 3 分超音波洗浄した後、硫酸及び過酸化水素水を 7 : 3 で混合調製したピラナー溶液に 10 分間浸漬して表面汚染物質を分解除去し、さらにイオン交換水に 3 分間浸漬することにより洗浄した。洗浄したシリコン基材は、1 % フッ酸溶液に浸漬した後、イオン交換水に 10 分間浸漬してよく濯ぐことにより、酸化皮膜を除去した。得られたシリコン基材を超音波をかけながら 30 % 過酸化水素溶液に 1 分間浸漬することにより、基材表面に水酸基を形成した。

### 2. 金属酸化物からなる誘電体絶縁薄膜の作製

金属化合物としてチタンプトキシド ( $\text{Ti}(\text{O}-n\text{Bu})_4$ )、ジルコニウムイソプロポキシド ( $\text{Zr}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ ) 及びタンタルエトキシド ( $\text{Ta}(\text{O}-\text{Et})_5$ ) を使用して酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) 及び酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) の金属酸化物からなる誘電体絶縁薄膜を製造した。

金属化合物溶液の濃度及び溶媒の種類を表 1 に示す。

[表 1]

金属化合物	溶媒	濃度 ( $\text{mmol/dm}^3$ )
$\text{Ti}(\text{O}-n\text{Bu})_4$	トルエン/エタノール = 1/1 混合溶媒	100
$\text{Zr}(\text{O}-i\text{Pr})_4$	トルエン/エタノール = 1/1 混合溶媒	70
$\text{Ta}(\text{O}-\text{Et})_5$	トルエン/エタノール = 1/1 混合溶媒	50

上記のように調製されたシリコン基材を表 1 に示される金属酸化物溶液に 30 °C で 3 分間浸漬させ、次いで、30 °C のエタノールに 1 分間浸漬して洗浄し、

過剰の金属アルコキシド分子を除去した後、30℃のイオン交換水に1分間浸漬して加水分解を行い、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥させることにより金属酸化物ゲル層を析出させた。この析出操作を20回繰り返すことによりシリコン基材上に金属酸化物ゲル層を逐次形成させた。得られた金属酸化物ゲル層に、酸素圧 $1.83 \times 10^4 \text{ Pa}$  (183 mbar)、出力30Wの条件で酸素プラズマを40分間照射した後、窒素雰囲気中400℃で15分間熱処理し、金属酸化物の誘電体絶縁薄膜を製造した。

### 3. 走査型電子顕微鏡による誘電体絶縁薄膜の表面状態の観察及び膜厚の測定

得られた各種金属酸化物の誘電体絶縁薄膜の表面及び断面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真を第1図に示す。第1図に示されるように、いずれの薄膜も均一な厚みを有し、平滑で緻密な金属酸化物の超薄膜が形成されていた。このことは、従来の一般的な湿式製膜法（ゾルーゲル法、スピコート法、スプレー法等）で得られる薄膜（図示せず）が、前駆体溶液中で金属化合物の縮合により生じた粗大粒子が薄膜中に混在するため、粗い薄膜表面となる事実を考慮しても、本発明の誘電体絶縁薄膜が優れた誘電体絶縁薄膜であることが分かる。

また、得られた誘電体絶縁薄膜の膜厚とXPSのピーク面積から求めた各種の誘電体絶縁薄膜中の金属原子、酸素原子及び炭素原子のモル比を表2に示す。なお、表2の膜厚は、3個の試料の平均値を示し、また各元素の定量に用いたXPSピークは、Ti 2p, Zr 3d, Ta 3d, O 1s及びC 1sである。

[表2]

金属酸化物	膜厚 (nm)	成分元素割合 (at%)
TiO <sub>2</sub>	19	Ti:28, O:67, C:5
ZrO <sub>2</sub>	17	Zr:31, O:66, C:3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16	Ta:25, O:69, C:6

表 2 より、得られた誘電体絶縁薄膜はいずれの膜厚が平均 20 nm 以下であり、また、誘電体絶縁薄膜中の残存炭素量は数パーセントであった。測定試料表面に吸着した有機分子などによる影響、及び PECVD (plasma enhanced CVD) や ALD などの気相析出法によって作製された高品位な誘電体薄膜でさえ 3 ~ 8 % の C を含んでいること (例えば、Y. Kim, et al., J. Appl. Phys., 92, p5443 (2002) 参照。) を考慮すると、本発明で製造した金属酸化物誘電体薄膜は、非常に薄くかつ純度が高いといえる。

#### (実施例 2) 遷移金属酸化物からなる誘電体絶縁薄膜の積層薄膜 (ナノラミネート誘電体膜) の作製

トルエンとエタノールの 1 : 1 混合溶媒に溶かした 100 mM のチタンブトキシド ( $\text{Ti}(\text{O}-n\text{Bu})_4$ ) の溶液に、上記の方法により表面に水酸基を形成したシリコン基材を 30 °C で 3 分間浸漬させ、次いで 30 °C のエタノールに 1 分間浸漬して洗浄し、過剰の金属アルコキシド分子を除去した後、30 °C のイオン交換水に 1 分間浸漬して加水分解を行い、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥させることによって酸化チタンゲル超薄層を析出させた。次に、酸化チタンゲル超薄層を析出した基材を、トルエンとエタノールの 1 : 1 混合溶媒に溶かした 50 mM のタンタルエトキシド ( $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ ) の溶液に 30 °C で 3 分間浸漬させ、次いで、30 °C のエタノールに 1 分間浸漬して洗浄し、過剰の金属アルコキシド分子を除去した後、30 °C のイオン交換水に 1 分間浸漬して加水分解を行い、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥させることによって酸化タンタルゲル超薄層を積層させた。以上の酸化チタンゲル超薄層及び酸化タンタルゲル超薄層の交互析出操作を 10 回繰り返して酸化チタン/酸化タンタルゲル積層薄膜を逐次形成した。得られた積層薄膜を、酸素圧  $1.83 \times 10^4 \text{ Pa}$  (183 mbar)、出力 30 W の条件で酸素プラズマを 40 分間照射した後、窒素雰囲気中 400 °C で 15 分間焼成し、酸化チタン/酸化タンタルの積層薄膜 ( $(\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)_{10}$ ) (ナノラミネート誘電体膜) を作製した。



また上記と同様の方法により、トルエンとエタノールの1：1混合溶媒に溶かした50 mMのジルコニウムイソプロポキシド ( $\text{Zr}(\text{O-iPr})_4$ ) の溶液と50 mMのタンタルエトキシド ( $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ ) の溶液を用いて、酸化ジルコニウム／酸化タンタルの積層薄膜（ナノラミネート誘電体膜）( $(\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)_{10}$ ) を作製した。

上記の方法により得られた酸化チタン／酸化タンタル積層薄膜及び酸化ジルコニウム／酸化タンタル積層薄膜表面及び断面を走査電子顕微鏡により撮影した写真を第2図に示す。第2図より、本発明の製造方法で得られた積層薄膜は、実施例1で作製された金属酸化物の誘電体絶縁薄膜と同様に、均一な厚みの緻密な酸化物超薄膜であることが分かる。

また、それぞれの積層薄膜の膜厚と、XPSのピーク面積から求めた積層体中の金属原子、酸素原子及び炭素原子のモル比を表3に示す。

[表 3]

積層薄膜	成分元素の割合 (at%)	膜厚 (nm)
$(\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)_{10}$	Ti:17, Ta:11, O:65, C:7	22
$(\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)_{10}$	Zr:15, Ta:12, O:66, C:7	21

表3より、いずれの積層膜も実施例1の場合と同様に、残存有機（炭素）成分は極微量であり、高純度の金属酸化物薄膜が形成されたことが分かる。

### (実施例3) 遷移金属／希土類金属酸化物からなる誘電体絶縁薄膜の積層薄膜の作製

トルエンとエタノールの1：1混合溶媒に溶かした100 mMのチタンブトキシド ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ) の溶液に、実施例1に記載の方法により表面に水酸基を形成したシリコン基板を30℃で3分間浸漬させ、次いで30℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄し、過剰のチタンブトキシド分子を除去した。次いで、30℃のイオン交換水に1分間浸漬して加水分解を行い、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥

させることによって酸化チタンゲル超薄層を析出させた。続いて、酸化チタンゲル超薄層を析出させた基板を 1 mM の硝酸ランタン ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液に 20 °C で 1 分間浸漬して、酸化ランタンゲルを析出させた後、イオン交換水中に 1 分間浸漬して、過剰の水和ランタンイオンを除去し、さらに酸化ランタンゲルの加水分解を促進することにより、酸化ランタンゲル超薄層を形成した。

以上の酸化チタンゲル超薄層及び酸化ランタンゲル超薄層の交互析出操作を 10 回繰り返すことにより、酸化チタン／酸化ランタンゲルの積層膜を形成した。得られた積層膜を酸素分圧  $1.83 \times 10^4 \text{ Pa}$  (183 mbar)、プラズマ出力 30 W の条件で酸素プラズマを 30 分間照射した後、窒素雰囲気中 400 °C で 15 分間熱処理し、酸化チタン／酸化ランタン積層薄膜 ( $(\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$ ) を作製した。

さらに、上記と同様の方法で、トルエンとエタノールの 1 : 1 混合溶媒に溶かした 50 mM のジルコニウムイソプロポキシド ( $\text{Zr}(\text{O} \cdot \text{Pr})_4$ ) の溶液と 1 mM の硝酸ランタン ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液を用いて、酸化ジルコニウム／酸化ランタン積層薄膜 ( $(\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$ ) を作製した。

さらに上記と同様の方法で、トルエンとエタノールの 1 : 1 混合溶媒に溶かした 100 mM のチタニウムブトキシド ( $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{nBu})_4$ )、1 mM の硝酸ランタン ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液及びトルエンとエタノールの 1 : 1 混合溶媒に溶かした 50 mM のタンタルエトキシド ( $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ ) の溶液を用いて酸化ジルコニウム／酸化ランタン／酸化タンタル積層薄膜 ( $(\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5)_6$ ) を作製した。

上記方法で得られた酸化チタン又は酸化ジルコニウム／酸化ランタン積層薄膜及び酸化ジルコニウム／酸化ランタン／酸化タンタル積層薄膜の表面及び断面を走査電子顕微鏡により撮影した写真を第 3 図に示す。第 3 図より、本発明の製造方法で得られた積層薄膜は、いずれも均一な厚みの緻密な薄膜であることが分かる。

また、それぞれの積層薄膜の膜厚、並びに XPS のピーク面積から求めた両積層膜中の金属原子、酸素原子及び炭素原子のモル比を表 4 に示す。

[表 4]

積層薄膜	成分元素の割合 (at%)	膜厚 (nm)
$(\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$	Ti:24, La:8, O:64, C:4	18
$(\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$	Zr:21, La:9, O:63, C:7	17
$(\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5)_6$	Ti:16, La:3, Ta:9, O:65, C:7	19

表 4 より、いずれの積層薄膜も、実施例 1 及び 2 の場合と同様、残存有機（炭素）成分が極微量であり、高純度の金属酸化物薄膜が形成されたことが分かる。

#### (実施例 4) シリカ/有機分子ハイブリッド誘電体絶縁薄膜の作製

本実施例では、低誘電率物質として知られているシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) を用いて、シリカ/有機分子ハイブリッド誘電体絶縁膜を作製した。

シリコンエトキシド、エタノール、水及び塩酸を 1 : 8 : 4 : 0.007 の比で混合し、24 時間攪拌した後、この溶液 100 ml に対し、シリコンエトキシドの加水分解重合を促進する触媒として、アンモニア ( $\text{NH}_4$ ) の 0.1 mol/L 水溶液を 4 ml 添加し、さらに 1 時間攪拌してシリコンエトキシドゾルを調製した。このシリコンエトキシドゾルに、実施例 1 の方法により作製した表面に水酸基を有するシリコン基板を 50℃ で 3 分間浸漬させ、次いで、50℃ のエタノールに 1 分間浸漬して洗浄し、過剰のチタンブトキシド分子を除去した後、50℃ のイオン交換水に 1 分間浸漬して加水分解を行い、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥させることによってシリカゲル超薄層を析出させた。次に、シリカゲル超薄層を析出させた基板を、1 mg/ml のポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩 (PDPA) の水溶液に 20℃ で 1 分間浸漬して、PDPA を静電吸着させた後、イオン交換水中に 1 分間浸漬して過剰の高分子を除去し、PDPA 超薄層を形成した。以上のシリカゲル超薄層及び PDPA 超薄層の交互析出操作を 10 回繰り返すことにより、シリカゲル/PDPA 積層薄膜を形成した。得られた積層薄膜を、方法 A : 酸素圧  $1.83 \times 10^4 \text{ Pa}$  (183 mbar)、プラズマ出力 30

Wの条件で酸素プラズマを40分間照射、及び方法B：酸素圧 $1.83 \times 10^4$  Pa (183 mbar)、プラズマ出力30Wの条件で酸素プラズマを40分間照射後、窒素雰囲気中400℃で15分間焼成処理してシリカ／有機分子ハイブリッド誘電体絶縁薄膜を製造した。

上記方法により製造したシリカ／有機分子ハイブリッド誘電体絶縁薄膜表面及び断面を走査型電子顕微鏡により撮影した写真を第4図に示す。第4図より、上記方法A及びBのいずれの場合も均一な厚みを有する緻密なシリカ／有機分子ハイブリッド誘電体絶縁薄膜が得られたことが分かる。

また、上記方法A及びBで処理したシリカ／有機分子ハイブリッド誘電体絶縁薄膜の膜厚及びXPSのピーク面積から求めた絶縁膜中のシリコン、炭素及び酸素の成分割合を表5に示す。

[表5]

処理法	組成 (at%)	膜厚 (nm)
方法A	Si:9, C:61, O:30	14
方法B	Si:18, C:36, O:46	12

表5より、方法A及びBのいずれの方法で得られたシリカ／有機分子ナノハイブリッド誘電体絶縁薄膜も20nm以下のハイブリッド薄膜を形成できたことが分かる。

#### (実施例5) 金属酸化物薄膜の誘電率の測定

(1) Al金属－金属酸化物誘電体絶縁薄膜－Si基板(MIS)キャパシタ－の作製

実施例1で作製した金属酸化物誘電体絶縁薄膜の誘電率及び絶縁特性を評価するために、シリコン基板上に形成した金属酸化物誘電体絶縁薄膜上に、アルミニウム電極を真空蒸着法によって形成し、MIS(metal-insulator-semiconductor)

キャパシターを作製した。アルミニウムの蒸着は、金属酸化物誘電体絶縁薄膜の表面をステンレス製鋳型で覆い、膜厚計で蒸着厚みを制御しながら行い、それによって直径3 mm、厚み150 nmのアルミニウムボタン電極を形成した。

## (2) 金属酸化物誘電体薄膜の誘電率の測定

実施例1で製造した金属酸化物誘電体絶縁薄膜の比誘電率をインピーダンス分光法によって決定した。インピーダンス分光測定は、上記MISキャパシターを用いて、アルミニウムボタン電極及びシリコン基板を電極とする2端子法によって行った。トータルインピーダンス(|Z|)と電流-電圧位相差( $\phi$ )とを交流周波数に対しプロットした結果を第5図に示した。

第5図において、(●)はトータルインピーダンス(|Z|)の実測値、(x)は電流-電圧位相差( $\phi$ )の実測値をそれぞれ示している。第5図より $10^{-1} \sim 10^6$  Hzの範囲において、トータルインピーダンス|Z|の直線的な周波数依存性と約90°の電流-電圧位相差( $\phi$ )が見られる。このことから、実施例1で製造した金属酸化物誘電体絶縁薄膜が大きな静電容量を有することが分かる。

第6図にMISキャパシターのインピーダンス応答に対する等価回路を示す。第6図において、 $R_m$ は金属酸化物誘電体絶縁薄膜の交流抵抗であり、 $C_m$ は金属酸化物誘電体絶縁薄膜の静電容量である。また $R_i$ は、金属酸化物誘電体絶縁薄膜と電極の界面における電気抵抗である。第6図のような等価回路のインピーダンスZは次式(1)によって表される。

$$Z = R_i + \frac{1}{j\omega C_m + \frac{1}{R_m}} \quad (1)$$

さらに式(1)を展開すると、インピーダンスZは次式(2)の複素数で表される。

$$Z = X_1 + jX_2$$

$$X_1 = R_i + \frac{R_m}{1 - \omega^2 C_m^2 R_m^2} \quad X_2 = \frac{\omega C_m R_m^2}{1 - \omega^2 C_m^2 R_m^2} \quad (2)$$

但し、数式（１）及び（２）中、 $j$  は虚数因子、 $\omega$  は交流周波数をそれぞれ示す。

第６図に示した等価回路の主たるインピーダンスの大きさ（トータルインピーダンス） $|Z|$ 、及び電流－電圧位相（ $\phi$ ）は、交流周波数  $\omega$  の関数として次式（３）のように表される。

$$|Z| = \sqrt{X_1^2 + X_2^2}$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{X_2}{X_1} \quad (3)$$

式（３）により  $R_m$ 、 $C_m$  及び  $R_i$  を可変パラメーターとして、理論トータルインピーダンス及び電流－電圧位相差曲線を測定曲線に適合するように最小二乗法で計算することによって、酸化チタン薄膜の抵抗（ $R_m$ ）及び静電容量（ $C_m$ ）を決定した。第６図の等価回路モデルにより最小二乗法によって計算された酸化チタン薄膜の理論インピーダンスと位相差曲線とを第５図に実線で示した。第５図に示されるとおり、実測値と計算値とはよく一致しており、その誤差は１％未満であった。

以上の解析により、酸化チタン薄膜の交流抵抗及び静電容量を決定した。また  $C_m$  から、実施例１で得られた酸化チタン誘電体膜厚（ $d$ ）と M I S キャパシター電極面積（ $S = 0.0707 \text{ cm}^2$ ）を用いて式（４）により比誘電率を決定した。

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} \quad (4)$$

式(4)中、 $\epsilon_r$ 及び $\epsilon_0$ は、それぞれ比誘電率及び真空の誘電率である。

以上のインピーダンス解析から決定された、酸化チタン誘電体絶縁薄膜の静電容量( $C_m$ )、交流抵抗( $R_m$ )並びに比誘電率( $\epsilon_r$ )を表6に示す。

また、酸化ジルコニウム及び酸化タンタルの誘電体絶縁薄膜についても、上記と同様な方法でインピーダンス分光測定及び解析を行った。それぞれの静電容量( $C_m$ )、交流抵抗( $R_m$ )及び比誘電率( $\epsilon_r$ )を表6に示す。

[表6]

誘電体絶縁薄膜	$R_m (\Omega)$	$C_m (\text{nF})$	$\epsilon_r$
$\text{TiO}_2$	$3.02 \times 10^6$	94.7	29
$\text{ZrO}_2$	$3.20 \times 10^7$	51.1	15
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$1.30 \times 10^8$	49.3	14

表6より本発明の製造方法で得られた金属酸化物誘電体絶縁薄膜の比誘電率は、いずれもALDやMBE等の気相析出法により得られた金属酸化物薄膜の比誘電率に匹敵するほどの高誘電率の酸化物誘電体薄膜が得られた。これは、本発明の製造方法が比較的低温下で焼成処理することにより金属酸化物誘電体絶縁薄膜を形成しているため、Si/酸化物界面に $\text{SiO}_x$ 低誘電率相が形成されなかったこと、また表面ゾルーゲル法により分子レベルの酸化物ゲル超薄相を積層してボトムアップ式の薄膜形成を行っているため、スピコートのようなトップダウン式のプロセスで形成した薄膜よりも高密度な薄膜が形成されたこと等の理由により高誘電率の酸化物誘電体薄膜が得られたものと考えられる。

#### (実施例6) 金属酸化物ナノラミネート誘電体膜の誘電率の測定

実施例2及び3で作製した金属酸化物の積層薄膜の比誘電率をインピーダンス

分光法によって決定した。インピーダンス分光測定及び解析の方法は、実施例 5 の方法と同様に行った。酸化チタン／酸化タンタル積層薄膜のトータルインピーダンス ( $|Z|$ ) 及び電流－電圧位相差 ( $\phi$ ) を交流周波数に対し、プロットした結果を第 7 図に示す。

また、そのインピーダンス解析より得られた静電容量 ( $C_m$ )、交流抵抗 ( $R_m$ ) 及び比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) を表 7 に示す。さらに、その他の実施例 2 及び 3 で作製した金属酸化物の積層薄膜のインピーダンス解析の結果を表 7 に示す。

[表 7]

積層薄膜	$R_m$ ( $\Omega$ )	$C_m$ (nF)	$\epsilon_r$
$(\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)_{10}$	$1.46 \times 10^7$	91.6	32
$(\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$	$2.29 \times 10^8$	113	33
$(\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)_{10}$	$1.77 \times 10^9$	51.0	18
$(\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$	$9.93 \times 10^7$	77.8	21
$(\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5)_6$	$1.22 \times 10^8$	93.2	30

表 7 より  $(\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)_{10}$  及び  $(\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)_{10}$  は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  単相の薄膜よりも高い比誘電率を示している。また、 $(\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$  及び  $(\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$  は、誘電率が  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  薄膜よりもそれぞれ 10 % 及び 20 % 増加している。

これまでに  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜に Hf、Nb、Sn などを添加することにより、高い誘電率の酸化物誘電体薄膜を得た報告はある (例えば、R. B. van Dover et al., Nature, 392, 162 (1998), H. Zhang et al., J. Appl. Phys., 87, 1921 (2000))。しかしながら、20 nm 程度の超薄膜材料では、誘電率 30 を超える誘電体薄膜の報告例は見当たらない。また、 $(\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$  及び  $(\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$  のような超薄膜材料を作製した例も見当たらない。

以上のことから、本発明の製造方法を用いれば、誘電率が 30 以上の誘電体薄膜を設計できることが分かった。また、積層する薄膜の組み合わせにより、さら



に高い誘電率を有する薄膜も得られると考えられる。

#### (実施例 7) シリカ/有機分子ナノハイブリッド誘電体薄膜の誘電率

実施例 4 で作製したシリカ/有機分子ナノハイブリッド誘電体絶縁薄膜の比誘電率を、インピーダンス分光法によって決定した。インピーダンス分光測定及び解析の方法は、実施例 5 の方法と同様に行った。実施例 4 で作製したハイブリッド誘電体薄膜のトータルインピーダンス ( $|Z|$ ) 及び電流-電圧位相差 ( $\phi$ ) を交流周波数に対してプロットした結果を第 8 図に示す。また、そのインピーダンス解析結果を、方法 A 及び方法 B で得られた薄膜の結果と共に表 8 に示す。

[表 8]

処理法	$R_m$ ( $\Omega$ )	$C_m$ (nF)	$\epsilon_r$
方法 A	$1.50 \times 10^6$	36.7	8.9
方法 B	$3.76 \times 10^7$	21.2	5.6

表 8 より、いずれ処理方法で処理した場合も  $\text{SiO}_2$  の誘電率 ( $\epsilon_r = 3.9$ ) よりも高いが、組み合わせる高分子の種類を工夫すれば、さらに小さな誘電率の薄膜を製造することも可能であると考えられる。

#### (実施例 8) 誘電体絶縁薄膜の絶縁特性

実施例 1 ～ 4 で作製した各誘電体絶縁薄膜の漏れ電流密度と電場曲線の間を第 9 図に示す。第 9 図において、(a) は、単層の場合における漏れ電流密度と電場曲線関係を示し、(+) は  $\text{TiO}_2$ 、( $\Delta$ ) は  $\text{ZrO}$  及び (■) は  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  をそれぞれ表す。(b) は、積層の場合における漏れ電流密度と電場曲線関係を示し、( $\nabla$ ) は  $(\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)_{10}$ 、( $\square$ ) は  $(\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$ 、( $\blacktriangledown$ ) は  $(\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)_{10}$  及び (■) は  $(\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$  をそれぞれ表す。(c) は、シリカ/有機無機ハイブリッド誘電体絶縁薄膜( $\text{SiO}_2/\text{PDDA}$ )<sub>20</sub> における漏れ電流密度と電場曲線関係を示し、(+) は方法

A、(◇) は方法 B をそれぞれ表す。また、それらの  $1 \text{ MV cm}^{-1}$  の電場を印加したときの漏れ電流密度の値を表 9 に示す。

[表 9]

誘電体絶縁薄膜	漏れ電流密度 ( $\text{A cm}^{-2}$ )
$\text{TiO}_2$	$1.6 \times 10^{-3}$
$\text{ZrO}_2$	$9.0 \times 10^{-6}$
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$8.1 \times 10^{-6}$
$(\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)_{10}$	$1.9 \times 10^{-4}$
$(\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$	$3.3 \times 10^{-6}$
$(\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5)_{10}$	$1.1 \times 10^{-7}$
$(\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$	$3.1 \times 10^{-6}$
$(\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5)_6$	$4.5 \times 10^{-7}$
$(\text{SiO}_2/\text{PDDA})_{10}$ (方法 A)	$1.7 \times 10^{-4}$
$(\text{SiO}_2/\text{PDDA})_{10}$ (方法 B)	$5.1 \times 10^{-6}$

表 9 より単層の誘電体絶縁薄膜と多層の積層薄膜とを比較すると、複数の種類の金属酸化物からなる誘電体絶縁薄膜を積層すると、漏れ電流が減少した。特に  $\text{TiO}_2$  誘電体絶縁薄膜の漏れ電流は  $10^{-3}$  と大きいのが、 $(\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)_{10}$  では  $10^{-6}$  オーダー、つまり 3 桁も減少していた。また、 $\text{ZrO}_2$  系でも多層化することにより 1 桁ほど減少していた。これは、本発明の製造方法が低温で焼成処理 ( $400^\circ\text{C}$ ) を行っているため、 $\text{SiO}_2$ —界面層はほとんど成長していないと考えられること、また得られた金属酸化物の誘電体絶縁薄膜は、緻密であり、かつ漏れ電流の原因となる不純物有機成分が非常に少ない。これらの理由から、本発明の酸化物誘電体薄膜における高い絶縁特性は、Si 基板／誘電体界面構造に由来するのではなく、酸化物誘電体薄膜それ自体の性質であるといえる。

一方、 $\text{SiO}_2/\text{PDDA}$  薄膜は、多量の有機成分を含み、かつ  $12 \text{ nm}$  程度の厚み

にもかかわらず、優れた絶縁特性を示した。このような高い絶縁性を有する有機無機ハイブリッド薄膜は、これまでに例を見ない。

DRAMデバイスとしての実用限界が、 $10^{-6}$ 程度とされていることを考慮すると、本発明で製造した誘電体絶縁薄膜、特に積層薄膜は、絶縁キャパシターとして応用可能であるといえる。

#### (実施例9) 酸化ハフニウム誘電体薄膜の作製 (ゾルーゲル法)

本実施例では、次世代の酸化物半導体電界効果トランジスター(MOSFET)における high- $k$ ゲート絶縁膜として最も有望な材料と考えられている酸化ハフニウム( $\text{HfO}_2$ )超薄膜をゾルーゲル法により作製した。

トルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした100 mMのハフニウムテトラブトキシド( $\text{Hf}(\text{O}-n\text{Bu})_4$ )の溶液を、実施例1に記載の方法と同様に、表面に水酸基を形成したシリコン基板を30℃で3分間浸漬させ、次いで、30℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄し、過剰の金属アルコキシド分子を除去した後、30℃のイオン交換水に1分間浸漬して加水分解を行い、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥させることによってハフニウム酸化物ゲル超薄膜を析出させた。

以上のハフニウム酸化物ゲル超薄膜の析出操作を10回繰り返して金属酸化物ゲル超薄膜を逐次形成させた。得られたゲル薄膜に、酸素圧 $1.83 \times 10^4 \text{ Pa}$  (183 mbar)、出力30 Wの条件で酸素プラズマを40分間照射した後、窒素雰囲気中400℃で15分間熱処理し、 $\text{HfO}_2$ 誘電体薄膜(SSG10)を作製した。

SSG10の断面の高分解能透過電子顕微鏡写真を第10図に示す。第10図(a)よりSSG10は、数百nmに亘って、連続的にかつ均一に形成されていることが分かる。また、第10図(b)よりSSG10は、膜厚5.7 nmの $\text{HfO}_2$ 層とSi基板と膜厚2.9 nmの中間層とにより構成されていることが分かる。また、XPS測定の結果から、中間層は均一な $\text{SiO}_2$ 層であることが分かる。また、第10図(c)よりSSG10は、ボイドや粒界のない均一な厚み

を持った緻密なアモルファス $\text{HfO}_2$ 層であることが分かる。

また、SSG10の $\text{HfO}_2$ 薄膜及び $\text{SiO}_2$ 中間層の膜厚を表10に示す。

(実施例10) 酸化ハフニウムの誘電体絶縁薄膜の作製 (スピコーティング法)

第11図に示すスピコーティング法を用いて2種類の $\text{HfO}_2$ 薄膜 (SP-OH及びSP-H) を作製した。

SP-OHの断面を高分解能透過電子顕微鏡で撮影した写真を第12図に示す。第12図(a)より、SP-OHは数百nmの範囲に亘って形成されているが、その厚みは均一でないことが分かる。また第12図(b)より、SP-OHの $\text{HfO}_2$ 薄膜は、粗い表面形状を有し、厚さ5～20nmの不均一な膜状となっていることが分かる。また第12図(c)より、SP-OHは平均膜厚13.4nmの $\text{HfO}_2$ 層とSi基板と膜厚2.4nmの中間層とにより構成されていることが分かる。また、XPS測定の結果から、前記中間層は均一な $\text{SiO}_2$ 層であることが分かった。また第12図(c)より、SP-OHの $\text{HfO}_2$ 薄膜には密度ムラが見られることから、SP-OHの薄膜中にはボイドが形成されたことが分かる(第12図(c)の点線で囲んだ部分)。SP-OHの $\text{HfO}_2$ 薄膜の平均膜厚及び $\text{SiO}_2$ 中間層の膜厚を表10に示す。

さらにSEM観察により求めたSP-Hの $\text{HfO}_2$ 薄膜の平均膜厚を表10に示す。

[表10]

$\text{HfO}_2$ の種類	$\text{HfO}_2$ 層 / nm	$\text{SiO}_2$ 層 / nm
SSG10	5.7	2.9
SP-OH	13.4	2.4
SP-H	14	—

(実施例 1 1) Al 金属-HfO<sub>2</sub>誘電体絶縁膜-Si 基板 (MIS) キャパシターの作製

実施例 9 及び 10 で製造した HfO<sub>2</sub> 誘電体超薄膜の誘電率と絶縁特性を評価するために、シリコン基板上に形成した HfO<sub>2</sub> 誘電体超薄膜上に、アルミニウム電極を真空蒸着法によって形成し、MIS(metal-insulator-semiconductor)キャパシターを作製した。アルミニウムの蒸着は、金属酸化物薄膜表面をステンレス製鋳型で覆い、膜厚計で蒸着厚みを制御しながら行い、それによって直径 3 mm、厚さ 150 nm のアルミニウムボタン電極を形成した。

(実施例 1 2) HfO<sub>2</sub> 誘電体薄膜の誘電率

実施例 9 及び 10 で作製した HfO<sub>2</sub> 誘電体超薄膜の比誘電率を実施例 5 と同様にインピーダンス分光法によって決定した。

SSG10 の誘電体薄膜のトータルインピーダンス ( $|Z|$ ) 及び電流-電圧位相差 ( $\phi$ ) を交流周波数 ( $\omega$ ) に対してプロットした結果を第 13 図に示す。

第 13 図において、黒塗りの印はトータルインピーダンスの実測値であり、白抜きの印 (○: SSG10、△: SP-OH、□: SP-H) は電流-電圧位相差 ( $\phi$ ) の実測値をそれぞれ示す。第 13 図において、 $10^{-1} \sim 10^6$  Hz の範囲に、トータルインピーダンス  $|Z|$  の直線的な周波数依存性と約  $90^\circ$  の電流-電圧位相差 ( $\phi$ ) が見られる。これらの特徴は、測定系が大きな静電容量をとるときに見られるものである。

第 6 図の等価回路モデルにより最小二乗法によって計算した誘電体薄膜の理論インピーダンス及び位相差曲線を第 13 図において実線で示した。いずれの試料も実測値と計算値はよく一致しており、その誤差は 1 % 未満であった。

以上の解析により、SSG10 の誘電体薄膜の交流抵抗及び静電容量を決定した。実施例 9 で述べたとおり、SSG10 の誘電体薄膜は HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 酸化物二重層で構成されている。また  $C_m$  と実施例 9 で得られた HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 酸化物二重層の膜厚 ( $d = 8.6$  nm) と MIS キャパシター電極面積 ( $S = 0.$

0.707 cm<sup>2</sup>) とを用いて、実施例 5 に示した式 (4) より SSG10 の誘電体薄膜の比誘電率を決定した。

SSG10 の誘電体薄膜は、HfO<sub>2</sub> 層からなるキャパシターと SiO<sub>2</sub> 層からなるキャパシターが直列に連結したものとみなせる。したがって、C<sub>m</sub> は次式で表わされる。

$$C_m = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} = \frac{\epsilon_{HfO_2} \epsilon_0 S}{d_{HfO_2}} + \frac{\epsilon_{SiO_2} \epsilon_0 S}{d_{SiO_2}} \quad (5)$$

式 (5) 中、 $\epsilon_{HfO_2}$  及び  $\epsilon_{SiO_2}$  は、HfO<sub>2</sub> 層及び SiO<sub>2</sub> 層の比誘電率、 $d_{HfO_2}$  及び  $d_{SiO_2}$  は、HfO<sub>2</sub> 層及び SiO<sub>2</sub> 層の膜厚をそれぞれ示す。実施例 9 で求めた膜厚、及び SiO<sub>2</sub> の比誘電率の報告値 ( $\epsilon_{SiO_2} = 3.9$ ) を用いて、SSG10 の HfO<sub>2</sub> 薄膜の比誘電率を求めた。

以上のインピーダンス解析から決定された SSG10 の誘電体薄膜の静電容量 (C<sub>m</sub>)、交流抵抗 (R<sub>m</sub>) 並びに比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) 及び HfO<sub>2</sub> 薄膜の比誘電率 ( $\epsilon_{HfO_2}$ ) を表 11 に示す。

また、SP-OH 及び SP-H についても同様な方法により静電容量 (C<sub>m</sub>)、交流抵抗 (R<sub>m</sub>) 並びに比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) 及び HfO<sub>2</sub> 薄膜の比誘電率 ( $\epsilon_{HfO_2}$ ) を調べた。結果を表 11 に示す。

[表 11]

HfO <sub>2</sub> の種類	R <sub>m</sub> / Ω	C <sub>m</sub> / nF	$\epsilon_r$	$\epsilon_{HfO_2}$
SSG10	1.91 × 10 <sup>8</sup>	59.7	8.2	19
SP-OH	4.59 × 10 <sup>7</sup>	47.9	12	15
SP-H	4.13 × 10 <sup>5</sup>	60.6	13	—

HfO<sub>2</sub> のバルク体の誘電率は、一般に 25 と報告されているが (参考文献 J. Robertson, J. Non-crystalline solid, 303, 94 (2002))、超薄膜の誘電率はバルク

体の値より小さくなることがローレンツ・ローカルフィールド理論 (Lorentz'Local Field Theory) により知られている (Kenji Natori, Appl. Phys. Lett., 73, 632 (1998))。このことは、ALDやMBE等の気相析出法によって得られる薄膜でも、同様の現象がみられる。

表11より本発明で得られたHfO<sub>2</sub>薄膜の誘電率は1.9以下である。これに対して、気相析出法によりSi基板上に形成したHfO<sub>2</sub>薄膜の誘電率は、1.4 (J. Appl. Phys., 93, 712 (2003))、1.8 (Appl. Phys. Lett., 81, 1065 (2002))、2.0 (Microelectron. Eng., 69, 145 (2003))、及び2.1 (J. Appl. Phys., 90, 6466 (2001))である。

これらの従来の誘電率の値と比べても、本発明で得られたHfO<sub>2</sub>薄膜の誘電率は、誘電体薄膜として十分大きな値を有するといえる。

#### (実施例13) HfO<sub>2</sub>誘電体薄膜の絶縁特性

実施例9及び10で作製した、各HfO<sub>2</sub>誘電体薄膜の漏れ電流密度－電場曲線を第14図に示す。第14図において、●はSSG10、△はSP-OH、□はSP-Hをそれぞれ表す。またそれらの1MV cm<sup>-1</sup>の電場を印加したときの漏れ電流密度の値を表12に示す。

[表12]

HfO <sub>2</sub> の種類	漏れ電流密度 / A cm <sup>-2</sup>	絶縁崩壊電圧 / MV cm <sup>-1</sup>
SSG10	4.5 × 10 <sup>-9</sup>	4.0
SP-OH	5.6 × 10 <sup>-6</sup>	1.6
SP-H	2.5 × 10 <sup>-2</sup>	2.1

SP-OHとSP-Hを比較すると、1MV cm<sup>-1</sup>の印加電場においてSP-OHの方が4桁ほど小さい漏れ電流を示していることが分かる。これは実施例10で述べたように、SP-Hでは、HfO<sub>2</sub>薄膜を形成する前にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>でSi基

板を親水処理していないため、S i 基板表面に均一な S i O<sub>2</sub> 層がされず、その結果漏れ電流が大きくなったと考えられる。

S S G 1 0 の漏れ電流は、1 M V c m<sup>-1</sup> の印加電場において、S P - O H より 3 桁小さく、1 0<sup>-9</sup> オーダーであった。

一般的に誘電体薄膜の漏れ電流は、主に粒界で発生することが知られている (Appl. Surf. Sci., 157, 387 (2000))。したがって、実施例 9 及び 1 0 で述べたように、S S G 1 0 は S P - O H と比べて粒界の非常に少ない連続的な膜形態であるため、漏れ電流が効果的に抑制されたと考えられる。また、気相析出法で析出した 4 ~ 1 0 n m 厚みの H f O<sub>2</sub> 超薄膜に対する 1 M V c m<sup>-1</sup> の印加電場における漏れ電流密度の報告例として、1 . 0 × 1 0<sup>-10</sup> A c m<sup>-1</sup> (J. Appl. Phys., 93, 712 (2003)), 4.0 × 10<sup>-8</sup> A c m<sup>-1</sup> (Microelectron. Eng., 69, 145 (2003)), 1 . 2 × 1 0<sup>-6</sup> A c m<sup>-1</sup> (Appl. Phys. Lett., 81, 2041 (2002)), 1 . 5 × 1 0<sup>-4</sup> A c m<sup>-1</sup> (J. Appl. Phys., 90, 6466 (2001)) などが知られている。気相析出法で得られる数値と比べても、S S G 1 0 は気相析出法で得た膜とほぼ同等の小さな漏れ電流を示すことが分かる。

また、第 1 4 図より各種の H f O<sub>2</sub> 薄膜は、絶縁崩壊を起こしていることが分かる。各種 H f O<sub>2</sub> 誘電体薄膜の 1 M V c m<sup>-1</sup> の電場を印加時の漏れ電流密度及び絶縁崩壊電圧を表 1 3 に示す。

[表 1 3]

H f O <sub>2</sub> の種類	漏れ電流密度/A c m <sup>-2</sup>	絶縁崩壊電圧/MV c m <sup>-1</sup>
SSG10	4.5 × 10 <sup>-9</sup>	4.0
SP-OH	5.6 × 10 <sup>-6</sup>	1.6
SP-H	2.5 × 10 <sup>-2</sup>	2.1

H f O<sub>2</sub> 薄膜の絶縁崩壊電圧の大きさは、S S G 1 0 > S P - O H > S P - H の順に大きくなっていった。一般的に、酸化物誘電体超薄膜の絶縁崩壊は、薄膜中の



ボイド（欠損）のアラインメントに起因することが知られている（Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 41, 5957 (2002)）。第 10 図及び第 12 図の結果からも分かるように、SSG10 はボイド及び粒界のない原子レベルで緻密な薄膜であるのに対し、SP-OH は多くのボイドや粒界を含んでおり、これらの薄膜形態の違いが絶縁崩壊強度の差として表れたと考えられる。

実施例 9 ～ 13 の結果より、ナノメートル領域の緻密なアモルファス  $\text{HfO}_2$  誘電体薄膜を温和な条件下かつ簡単な操作で均一に作製することができた。これらの超薄膜（SSG10）は非常に優れた絶縁性を持っており、数十ナノメートルほどの厚みでありながら、誘電体絶縁膜材料として十分機能することが分かる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の製造方法は、基材に金属化合物又は有機化合物を吸着（接触）させるという、極めて簡便な手法で短時間に金属酸化物薄膜又は有機化合物薄膜を製造できるため、特別な設備を必要とせず、高い生産性が期待できる。

また、本発明の製造方法は、固体表面での飽和吸着に基づいており、金属化合物の濃度や、洗浄、加水分解での温度、時間等を厳密に設定しなくても十分に精密な金属酸化物薄膜を製造することができる。さらに、本発明の製造方法によれば、金属酸化物薄膜の組成や積層構造を設計できるため、様々な誘電体薄膜の製造に用いることができる。

すなわち、本発明の製造方法は、次世代の高集積化デバイスを担う重要な基盤技術として、また各種電界効果トランジスタ（MOSFET, SWNT-FET 等）におけるゲート絶縁膜作製技術として、またロジック回路のキャパシター集積技術として、また新しいオプトエレクトロニクス特性を有する薄膜材料を製造する手段として、各種の分野に応用されることが期待できる。

また、本発明の誘電体絶縁材料のように 2 種類以上の遷移金属酸化物の超薄層を交互に積層したナノラミネート薄膜は、単層金属酸化物薄膜よりも高い絶縁性

及び誘電率を示すことが知られている（代表的な文献：K. Kukli, et. al., J. Appl. Phys. 68, 3737 1996.）。このような材料は、次世代エレクトロニクス又はオプトエレクトロニクス分野で、非常に有効な材料となると期待されている。本発明では、非常に簡便な装置を用いて、様々な金属化合物を使用して、安価に均一な厚みの金属酸化物ナノラミネート誘電体を製造する製造プロセス並びに、そのプロセスによって製造される優れた絶縁特性と高い誘電率をもつ金属酸化物ナノラミネート誘電体を提供する。

## 請 求 の 範 囲

1. 表面に水酸基を有するか又は表面に水酸基を導入した基材に、水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る官能基を有する金属化合物を吸着させる工程 A と、  
基材表面から過剰な金属化合物を除去する工程 B と、  
金属化合物を加水分解して表面に水酸基を有する金属酸化物層を形成する工程 C と、  
酸素プラズマ処理、オゾン酸化処理、焼成処理及び急熱酸化処理からなる群から選ばれる少なくとも一種の処理方法で前記層を処理することにより誘電体絶縁薄膜を得る工程 D とを有する誘電体絶縁薄膜の製造方法。
2. 前記金属化合物が遷移金属化合物又は希土類金属化合物である請求の範囲第 1 項に記載の製造方法。
3. 前記工程 C と前記工程 D の間に、前記工程 C で形成された金属酸化物層上に、金属化合物と吸着可能な官能基を形成し得る有機化合物を吸着させる工程 E と、前記金属酸化物層表面から過剰な有機化合物を除去して有機化合物層を形成する工程 F をさらに有する請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の製造方法。
4. 前記工程 C と前記工程 D の間に、前記工程 C で形成された金属酸化層表面の水酸基に希土類金属イオンを吸着させる工程 G と、前記金属酸化物層表面から過剰な希土類金属イオンを除去するとともに、前記吸着した希土類金属イオンをヒドロキシル化することにより希土類金属層を形成する工程 H をさらに有する請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の製造方法。

5. 前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程A～C及び／又は前記工程E及びFを少なくとも1回繰り返すことにより、2層以上の金属酸化物層及び／又は有機無機ハイブリッド層を積層させる請求の範囲第3項に記載の製造方法。
6. 前記工程Cと前記工程Dの間に、前記工程A～C並びに前記工程G及びHを少なくとも1回繰り返すことにより、2層以上の金属酸化物層及び／又は希土類金属層を形成する請求の範囲第4項に記載の製造方法。
7. 形成される2層以上の金属酸化物層、有機無機ハイブリッド層及び／又は希土類金属層が、異種の金属化合物、有機化合物及び／又は希土類金属を含む請求の範囲第5項又は第6項に記載の製造方法。
8. 請求の範囲第1項～第7項のいずれか一項に記載の製造方法により得られる誘電体絶縁薄膜。
9. 異種の金属酸化物からなる金属酸化物層を2層以上有する誘電体絶縁薄膜の比誘電率が $1 \sim 40$ であり、 $1 \text{ MV cm}^{-1}$ の電場を印加したときの漏れ電流密度が $10^{-12} \sim 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ であり、かつ誘電体絶縁薄膜の厚みが $10 \sim 50 \text{ nm}$ であることを特徴とする誘電体絶縁材料。
10. 前記金属酸化物が酸化チタン、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、酸化ケイ素及び酸化ハフニウムからなる群から少なくとも2種選ばれる請求の範囲第9項に記載の誘電体絶縁材料。
11. 1層以上の遷移金属酸化物層並びに希土類金属層及び／又は希土類金属酸化物層からなる誘電体絶縁薄膜を有し、該誘電体絶縁薄膜の比誘電率が

1 ～ 1 0 0であることを特徴とする誘電体絶縁材料。

- 1 2. 前記誘電体絶縁薄膜に  $1 \text{ MV cm}^{-1}$  の電場を印加したときの漏れ電流密度が  $1 0^{-12} \sim 1 0^{-3} \text{ A cm}^{-2}$  である請求の範囲第 1 1 項に記載の誘電体絶縁材料。
- 1 3. 前記誘電体絶縁薄膜の厚みが  $1 \text{ nm} \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$  である請求の範囲第 1 1 項又は第 1 2 項に記載の誘電体絶縁材料。
- 1 4. 1 層以上の金属酸化物層及び有機化合物層からなる誘電体絶縁薄膜を有することを特徴とする誘電体絶縁材料。
- 1 5. 前記有機化合物層に含まれる有機化合物がポリジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩である請求の範囲第 1 4 項に記載の誘電体絶縁材料。
- 1 6. 前記金属酸化物層に含まれる金属化合物が S i 元素を含む請求の範囲第 1 4 項又は第 1 5 項に記載の誘電体絶縁材料。
- 1 7. 前記誘電体絶縁薄膜の比誘電率が 1 ～ 1 0 0 である請求の範囲第 1 4 項～第 1 6 項のいずれか一項に記載の誘電体絶縁材料。
- 1 8. 前記誘電体絶縁薄膜に  $1 \text{ MV cm}^{-1}$  の電場を印加したときの漏れ電流密度が  $1 0^{-12} \sim 1 0^{-2} \text{ A cm}^{-2}$  である請求の範囲第 1 4 項～第 1 7 項のいずれか一項に記載の誘電体絶縁材料。
- 1 9. 前記誘電体絶縁薄膜の厚みが  $1 \text{ nm} \sim 1 0 \text{ }\mu\text{m}$  である請求の範囲第 1 4 項～第 1 8 項のいずれか一項に記載の誘電体絶縁材料。

## 要 約 書

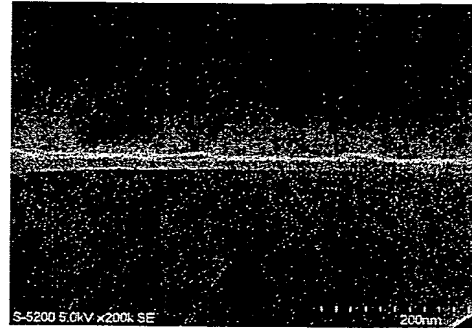
表面に水酸基を有するか又は表面に水酸基を導入した基材に、水酸基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る官能基を有する金属化合物を吸着させる工程Aと、基材表面から過剰な金属化合物を除去する工程Bと、金属化合物を加水分解して金属酸化物層を形成する工程Cと、金属酸化物層を酸素プラズマ処理、オゾン酸化処理、焼成処理及び急熱酸化処理からなる群から選ばれる少なくとも一種の処理方法で前記層を処理することにより誘電体絶縁薄膜を得る工程Dとを有し、又は基材上に、比誘電率が $1 \sim 100$ 、 $1 \text{ MV cm}^{-1}$ の電場を印加したときの電流密度が $10^{-12} \sim 10^{-3} / \text{A cm}^{-2}$ である希土類金属酸化物薄膜又は有機化合物薄膜及び遷移金属酸化物薄膜を有する。本発明は、簡便な操作で、汎用性があり、かつ様々な誘電率を有し、精密な膜厚制御及び組成、構造、厚さ等の制御が可能な誘電体絶縁薄膜の製造方法、及び所望の誘電率を有する希土類金属酸化物又は有機化合物からなる薄膜を含む誘電体絶縁材料を提供する。

第1図

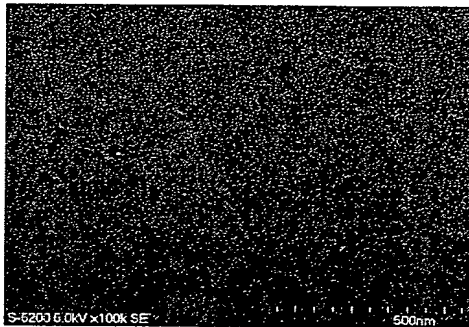
(1A-1)



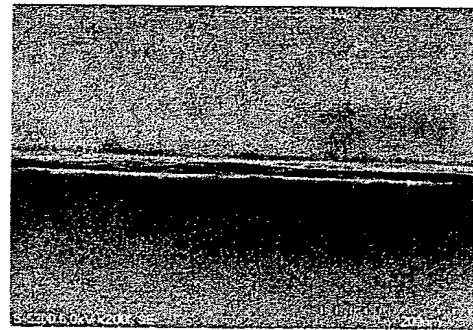
(1A-2)



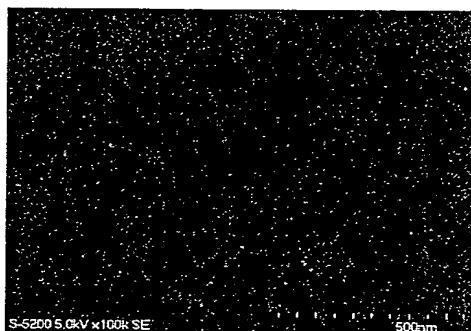
(1B-1)



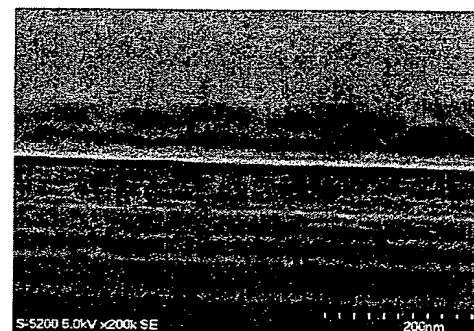
(1B-2)



(1C-1)



(1C-2)



10/550016

第2図

(2A-1)



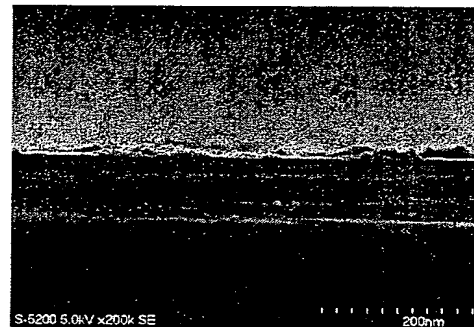
(2A-2)



(2B-1)



(2B-2)

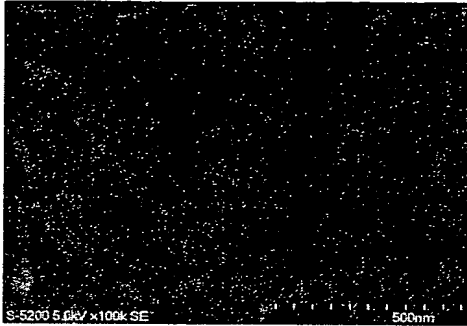




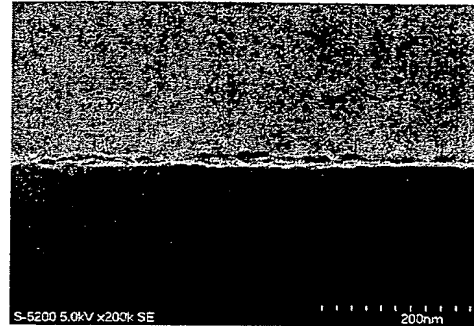
10/550016

第3図

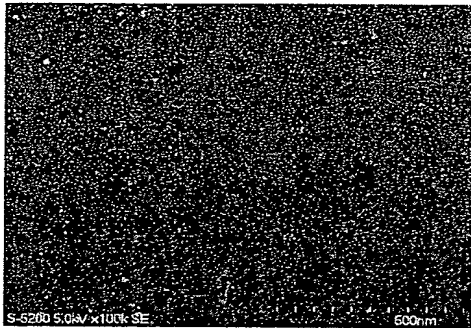
(3A-1)



(3A-2)



(3B-1)

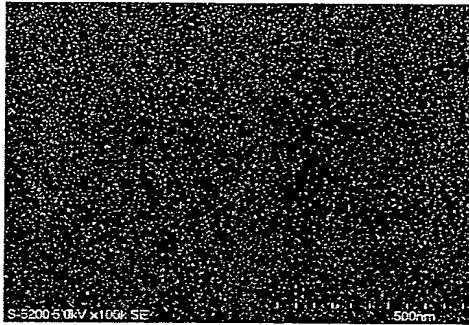


(3B-2)

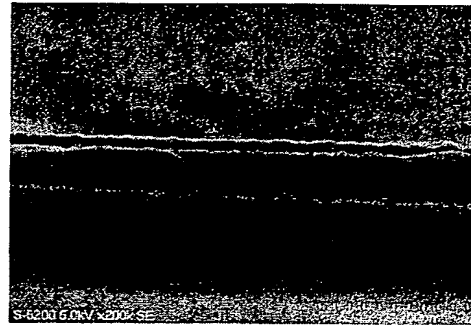


第4図

(方法A-1)



(方法A-2)



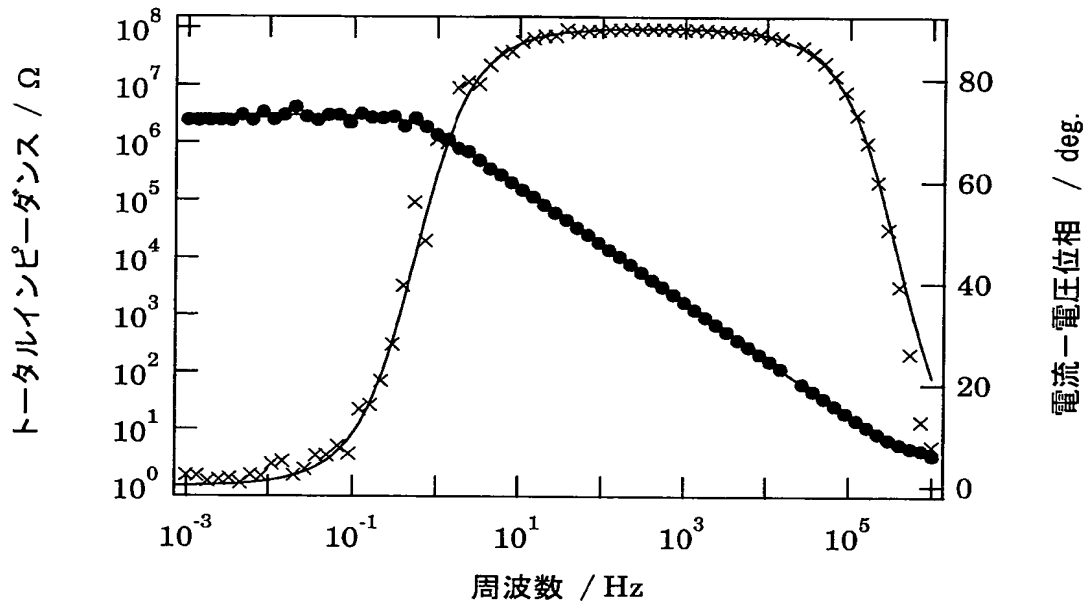
(方法B-1)



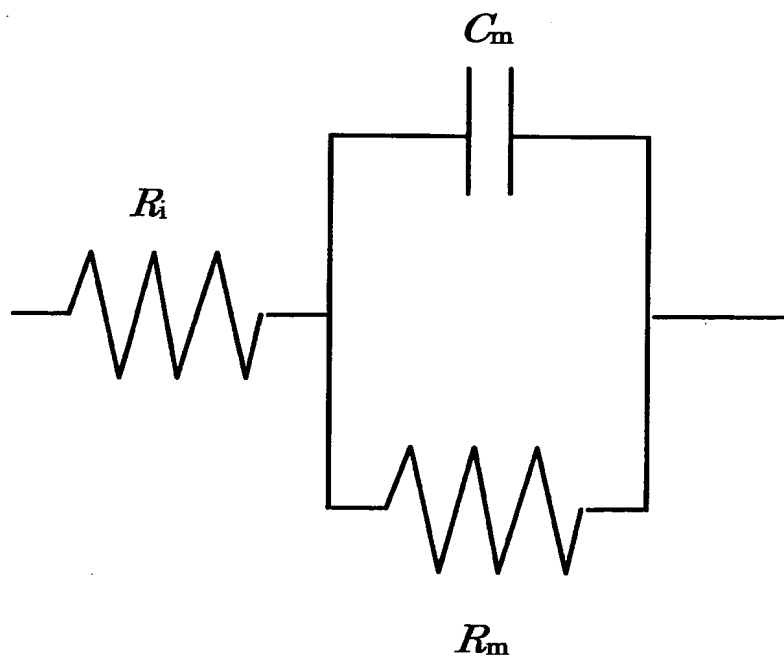
(方法B-2)



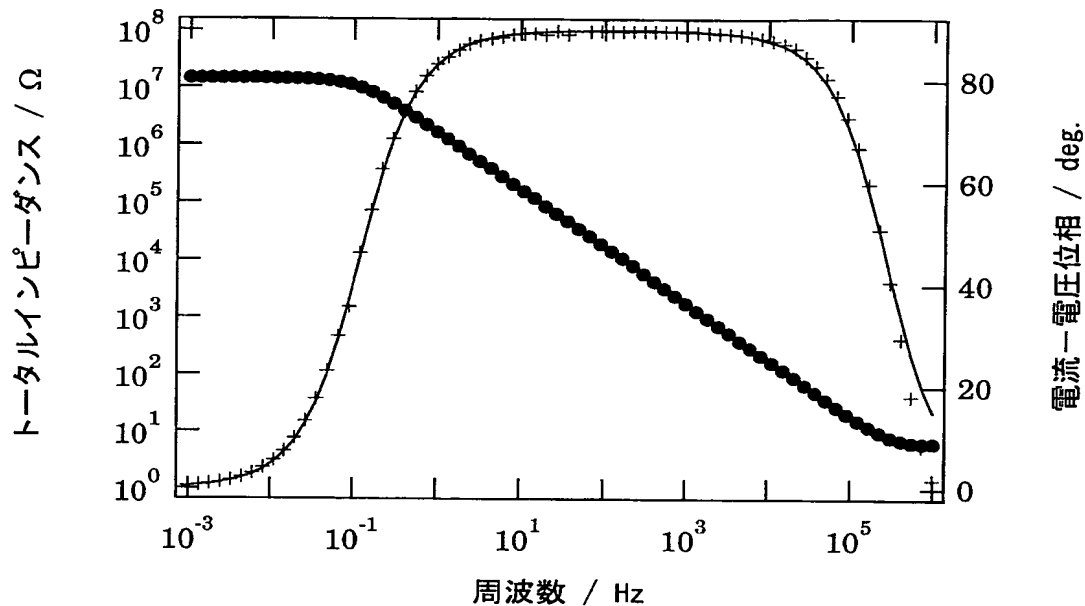
第5図



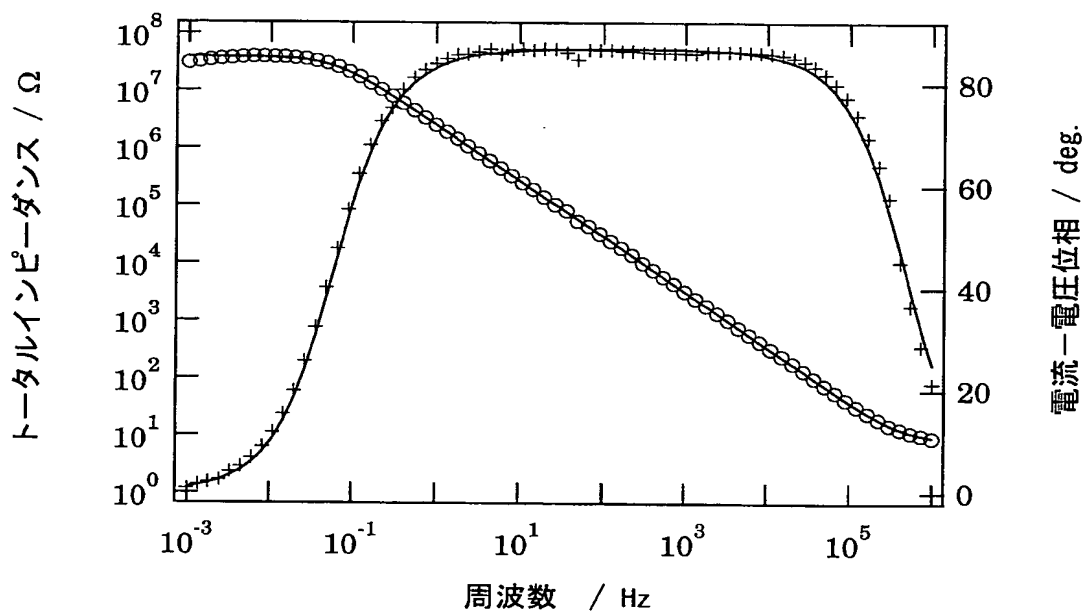
第6図



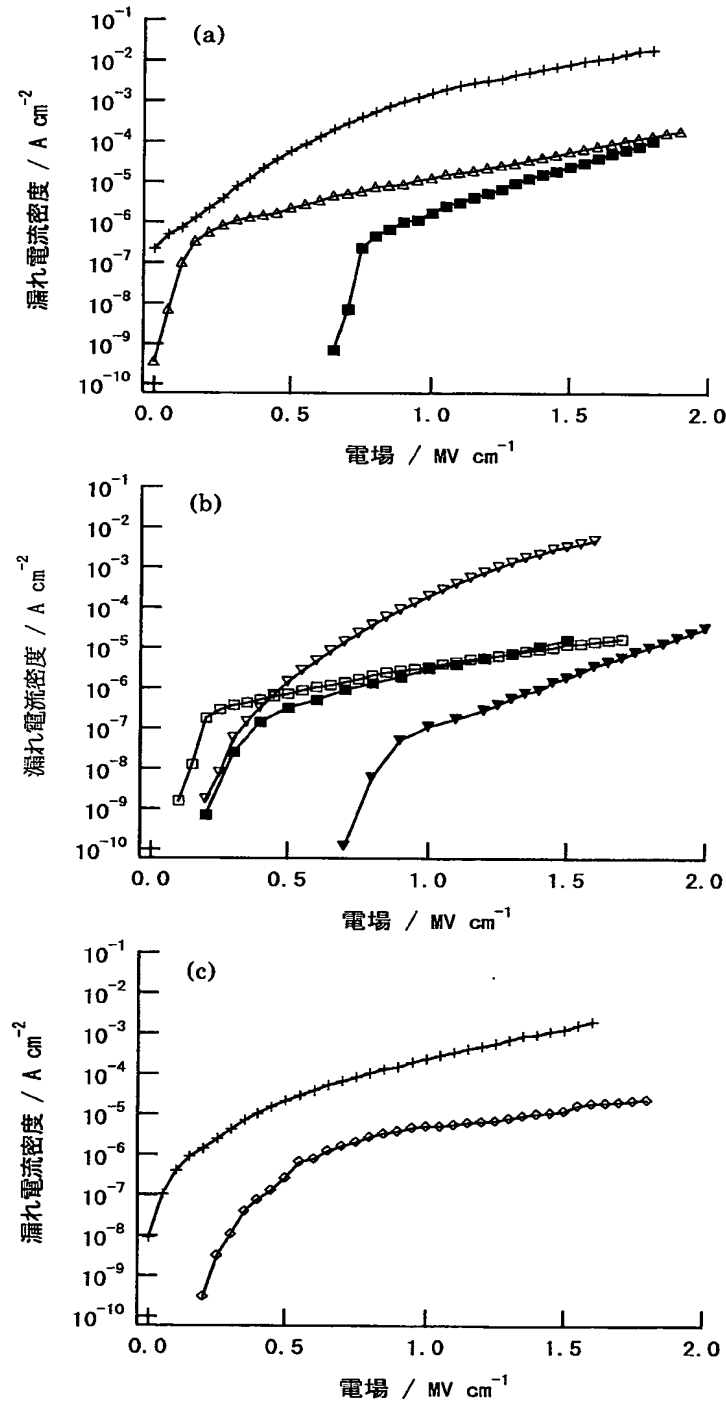
第7図



第8図

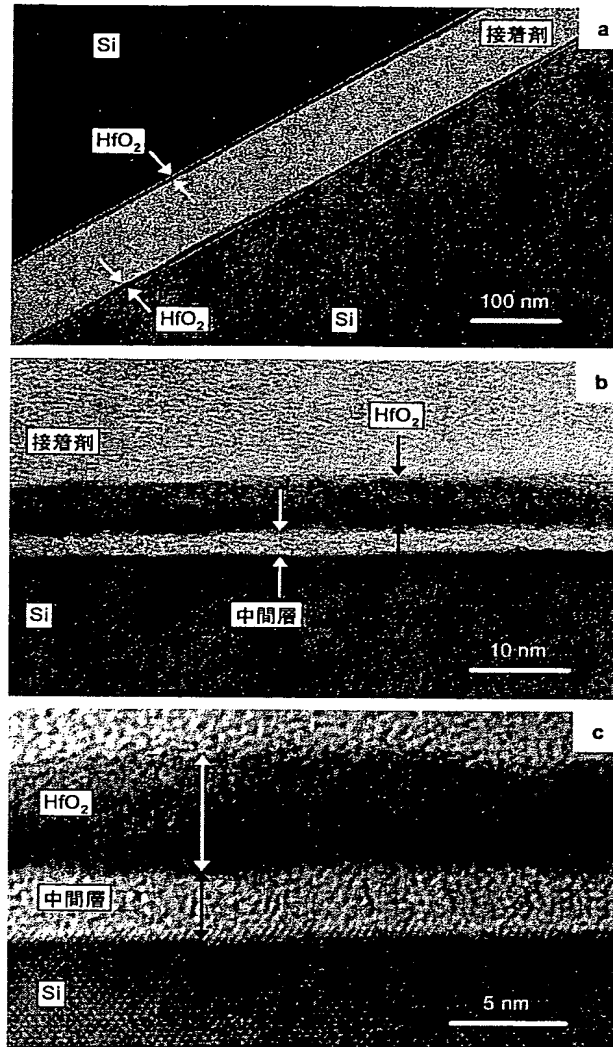


第9図

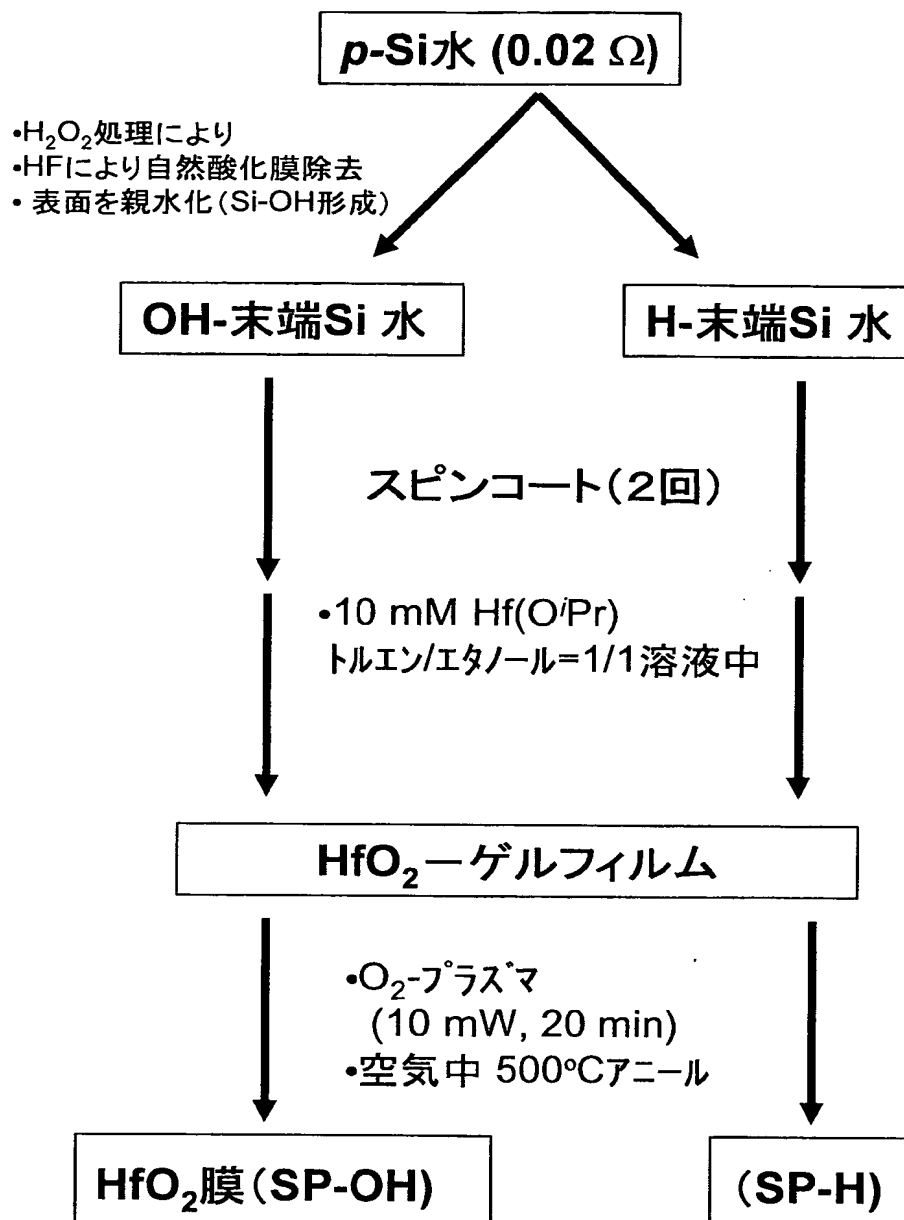


40/550010

第 10 図

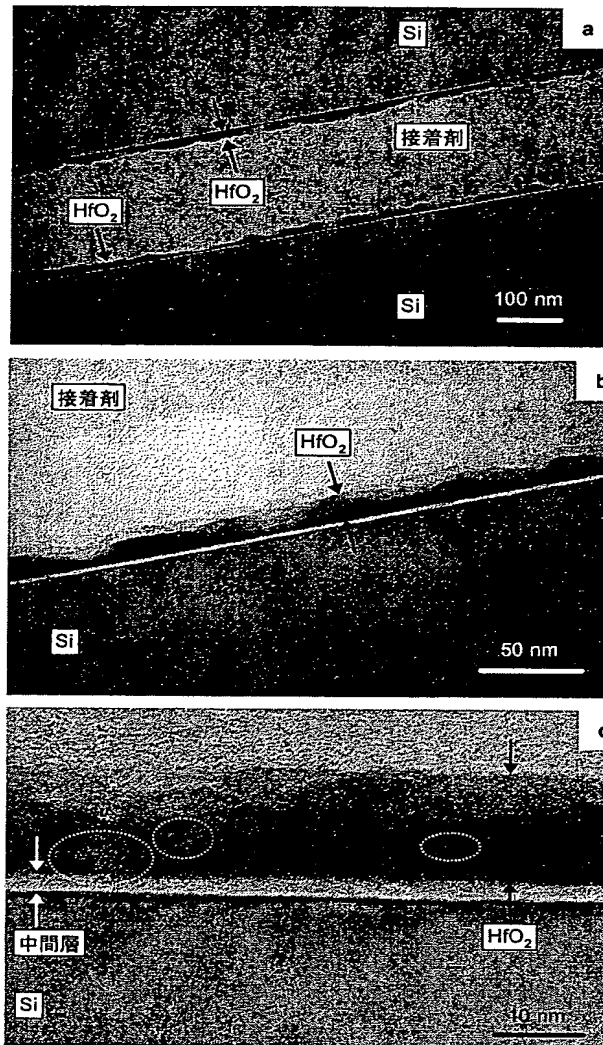


第 1 1 図



10/550016

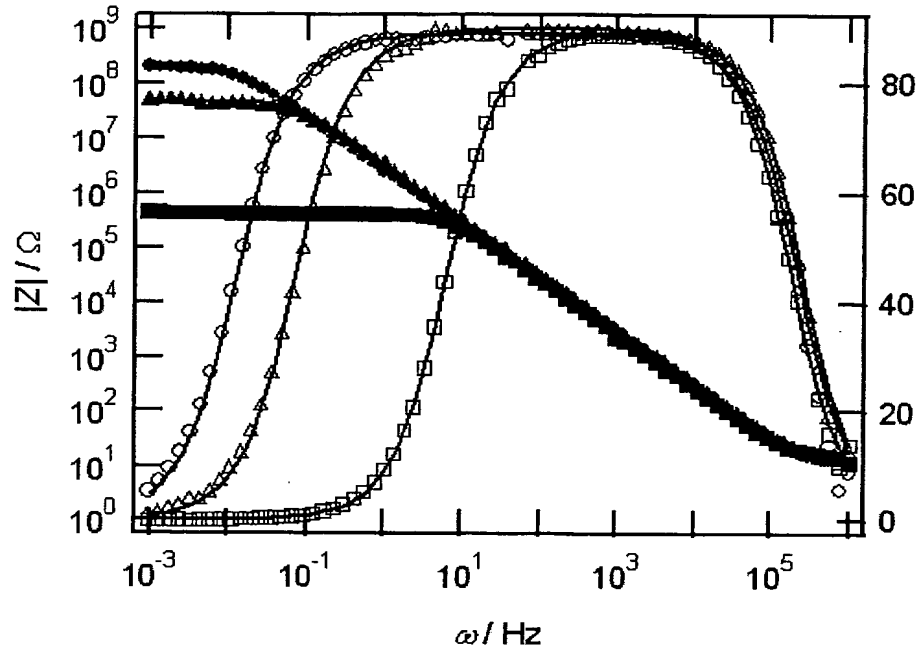
第 1 2 図





3/950016

第 1 3 図



第 1 4 図

